

46-  
66-

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

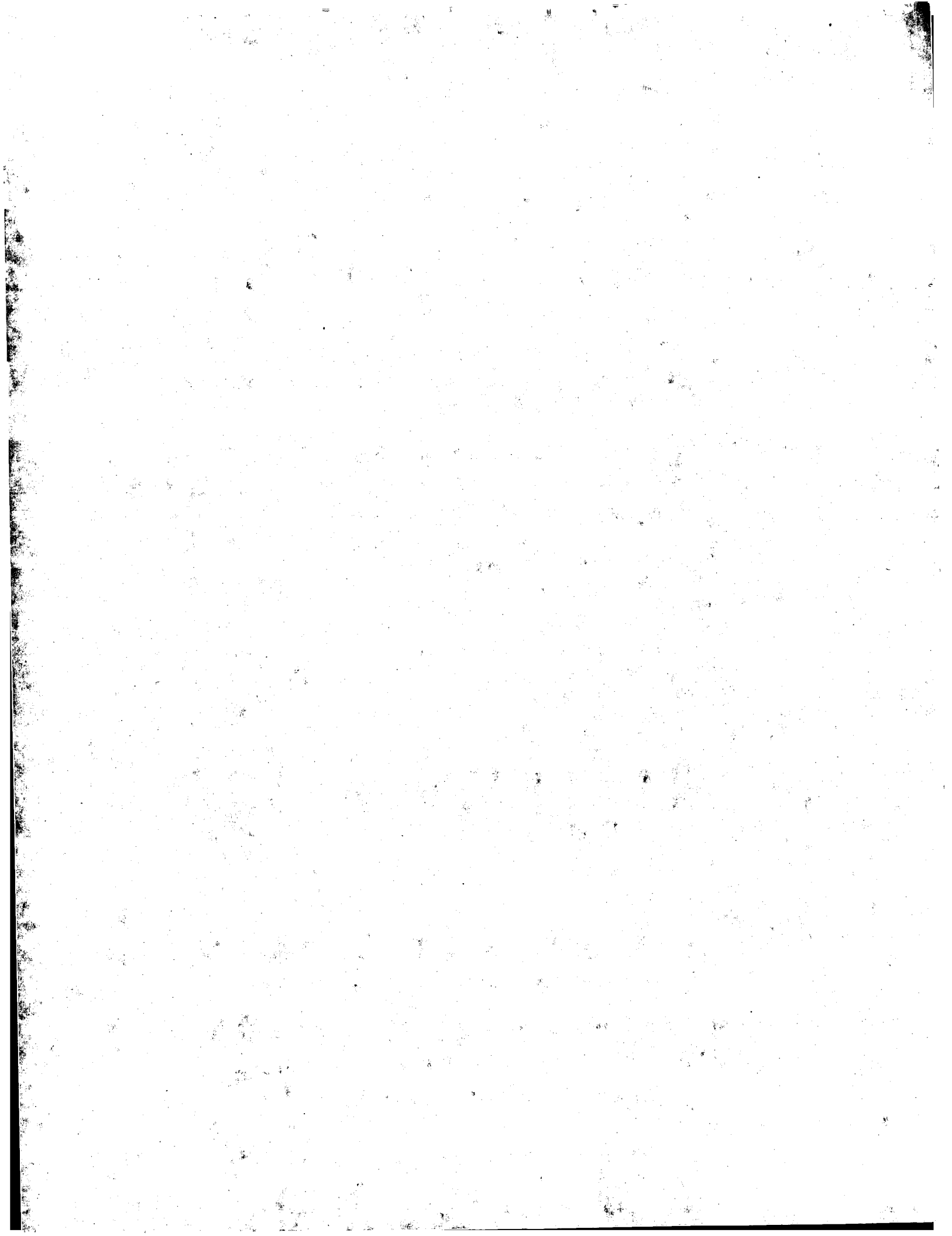
Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.



TRANSLATION OF DE 100 36 713 A1**GRAFTED POLYMER AND ITS PRODUCTION PROCESS AND USE****BACKGROUND OF THE INVENTION**A. TECHNICAL FIELD

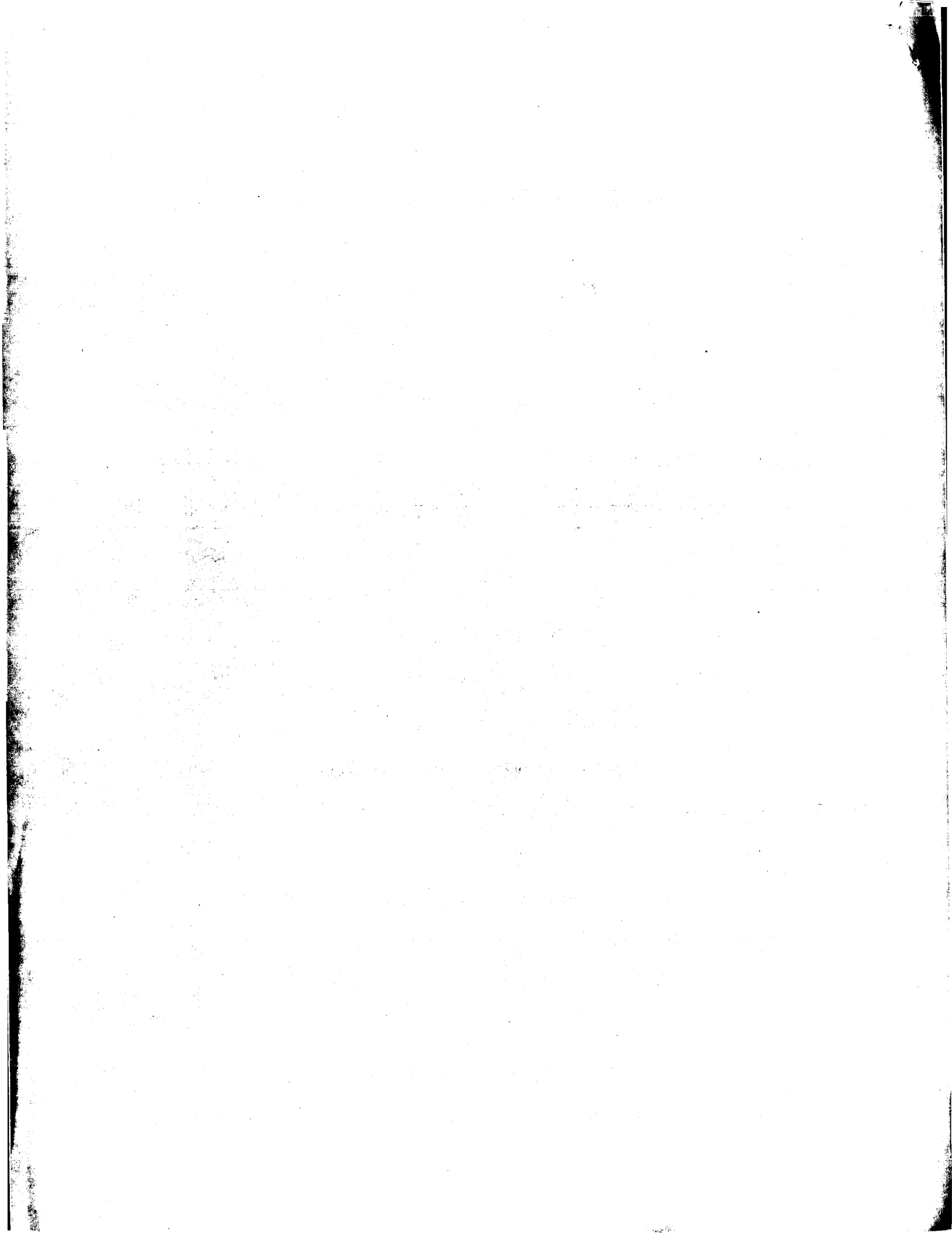
5       The present invention relates to a novel grafted polymer which is favorable as a scale inhibitor or detergent additive.

B. BACKGROUND ART

10       It is generally considered that a scale inhibitor inhibits the formation of scale such as calcium carbonate in water by adsorbing and dispersing crystal nuclei of the scale (threshold effects). However, for sufficiently exhibiting such effects in water, it is important that the scale inhibitor has good hydrophilicity along with the adsorbency and the dispersibility.

15       On the other hand, in recent years, as laundry detergents become more and more compact, they generally contain not only surfactants, but also synthetic polymers such as acrylic acid polymers and acrylic acid/maleic acid copolymers as detergent additives. However, in the present circumstances, such conventional synthetic polymers cannot inhibit the migration of dyes from dyed cloth to other cloth which occurs in the processes of washing and rinsing.

20       In uses for such as scale inhibitors and detergent additives, conventionally, polymers obtained by polymerizing unsaturated carboxylic monomers such as acrylic acid or copolymers of these monomers with other monomers are widely used because of their properties such as chelatability and dispersibility. In addition, grafted polymers obtained



by graft-polymerizing unsaturated carboxylic monomers (e.g. acrylic acid), vinyl acetate, or (meth)acrylate esters onto polyether compounds are used because of their properties such as dispersibility and solubility.

5 In addition, attempts are also made to graft-polymerize N-vinylpyrrolidone to further improve the above grafted polymers. For example, in JP-A-260995/1988 there is reported a grafted polymer as a graying inhibitor for laundry obtained by graft-polymerizing, in a specific ratio, (b) N-vinylpyrrolidone and (c) at least one vinyl ester, as derived from a saturated monocarboxylic acid with 1~6 carbon atoms, and/or a methyl or ethyl ester of acrylic or methacrylic acid onto (a) a poly(alkylene oxide) based on ethylene oxide,  
10 propylene oxide, or butylene oxide. However, this grafted polymer merely exhibits low hydrophilicity, because the ratio of the poly(alkylene oxide) (a) (which is the base of grafting) to the graft components (b) and (c) is low, and because only up to 15 mol % of the whole ester (c) is hydrolyzed.

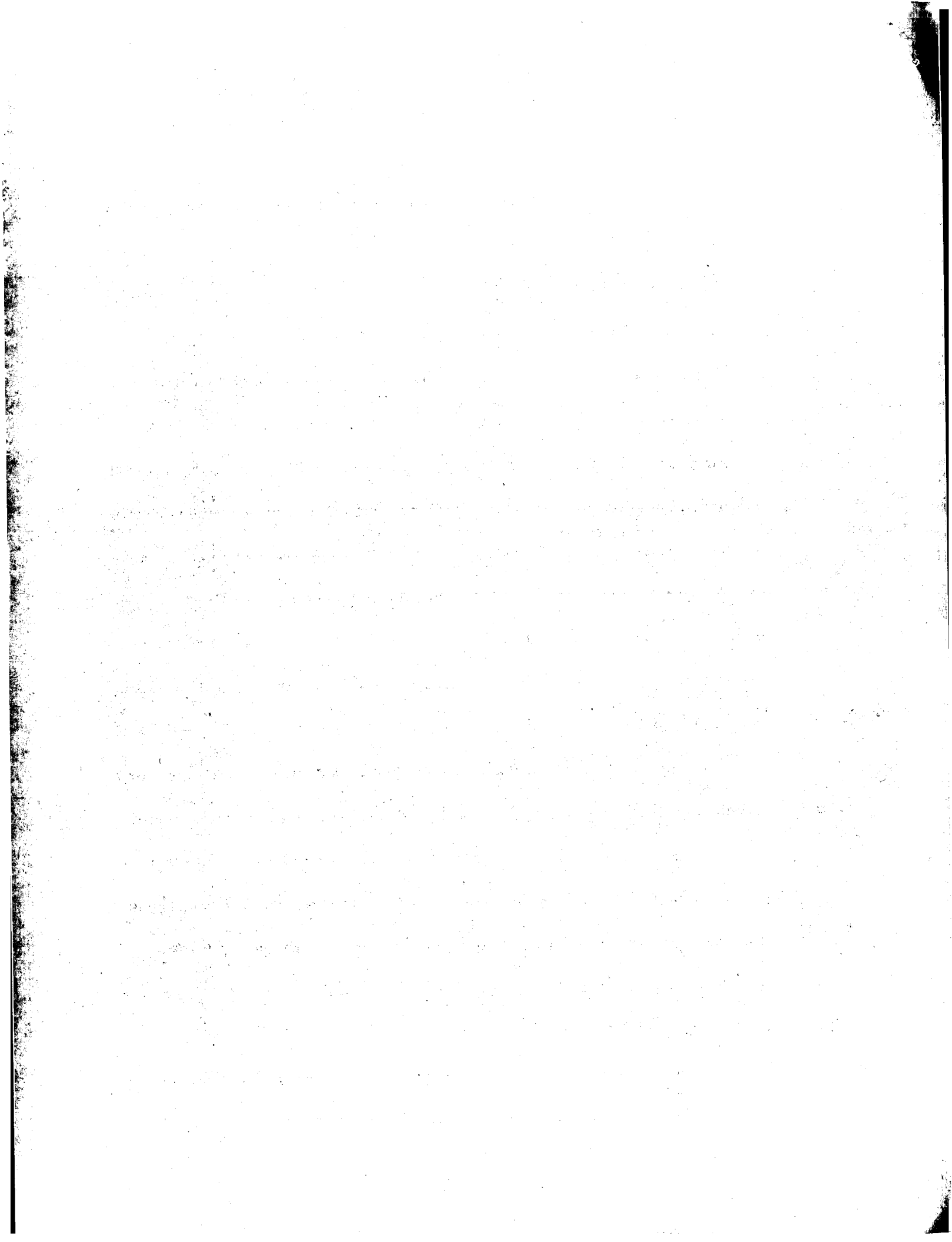
## SUMMARY OF THE INVENTION

### 15 A. OBJECT OF THE INVENTION

An object of the present invention is to provide: a novel grafted polymer which has good hydrophilicity and is excellent in the adsorbency and the dispersibility; and a scale inhibitor and a detergent additive, both of which involve the use of this grafted polymer.

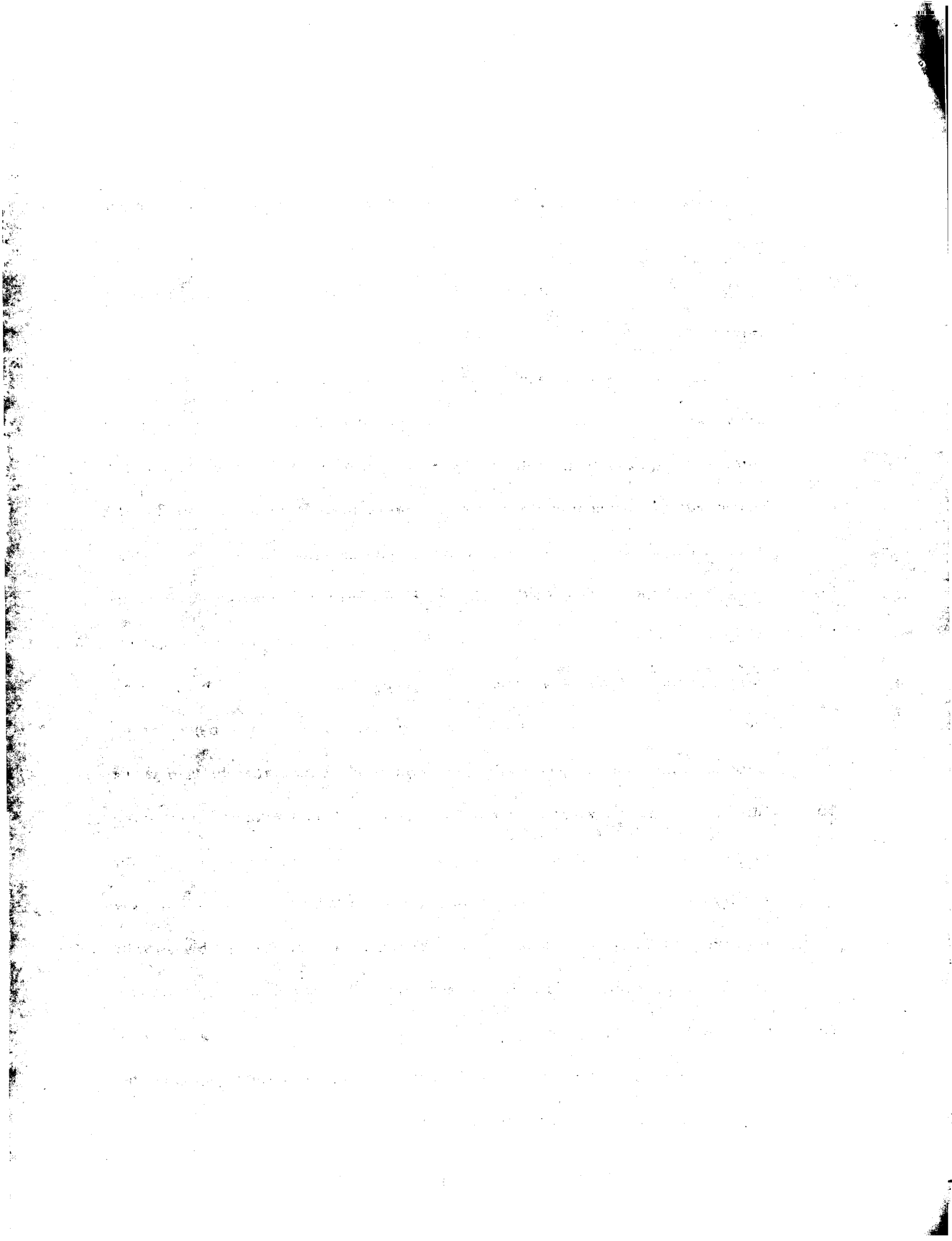
### 20 B. DISCLOSURE OF THE INVENTION

The present inventors diligently studied to solve the above problems. As a result, they completed the present invention by finding that if an oxyethylene chain and a



pyrrolidone group were allowed to coexist and if the ratio of the oxyethylene chain which was the base of grafting was set at not smaller than a certain quantity, then good hydrophilicity could be retained, and the dispersibility and the adsorbency could be enhanced.

5           That is to say, a grafted polymer, according to the present invention, is a product by a process including the step of graft-polymerizing a graft component (B) onto a polyether compound (A) in a ratio such that the graft component (B) is in the range of 0.1~1.2 weight parts per 1 weight part of the polyether compound (A), wherein the polyether compound (A) is a product by a process including the step of polymerizing an alkylene  
10           oxide component with an ethylene oxide content of at least 50 mol % and has a number-average molecular weight of not lower than 200, and wherein the graft component (B) includes N-vinylpyrrolidone (b1) as an essential component and might further include a monoethylenically unsaturated monomer (b2), wherein the monomer (b2) includes a carboxyl-group-containing monoethylenically unsaturated monomer (b2-1) and/or a  
15           cationic monoethylenically unsaturated monomer (b2-2), with the proviso that the monomer (b2-1) may be a monomer having a structure formable into a carboxylic acid (or salt) by hydrolysis, wherein when the monomer (b2-1) includes the monomer having the structure formable into a carboxylic acid (or salt) by hydrolysis, not less than 50 mol % of all structural units as derived from the monomer (b2-1) have a carboxyl group, inclusive  
20           of a carboxyl group formable by the hydrolysis of the monomer having the above structure, with the proviso that when the carboxylic salt is formed by the hydrolysis, this carboxylic salt is also taken as the carboxyl group.





A production process for a grafted polymer, according to the present invention, comprises the steps of: polymerizing an alkylene oxide component with an ethylene oxide content of at least 50 mol % to obtain a polyether compound (A) having a number-average molecular weight of not lower than 200; and graft-polymerizing a graft component (B) onto the resultant polyether compound (A) in a ratio such that the graft component (B) is in the range of 0.1~1.2 weight parts per 1 weight part of the polyether compound (A), wherein the graft component (B) includes N-vinylpyrrolidone (b1) as an essential component and might further include a monoethylenically unsaturated monomer (b2), wherein the monomer (b2) includes a carboxyl-group-containing monoethylenically unsaturated monomer (b2-1) and/or a cationic monoethylenically unsaturated monomer (b2-2), with the proviso that the monomer (b2-1) may be a monomer having a structure formable into a carboxylic acid (or salt) by hydrolysis,

and this production process further comprises the step of hydrolyzing the resultant grafted polymer when the monomer (b2-1) includes the monomer having the structure formable into a carboxylic acid (or salt) by hydrolysis, wherein the hydrolyzing step is carried out such that not less than 50 mol % of all structural units as derived from the monomer (b2-1) can have a carboxyl group, inclusive of a carboxyl group formable by the hydrolysis of the monomer having the above structure, with the proviso that when the carboxylic salt is formed by the hydrolysis, this carboxylic salt is also taken as the carboxyl group.

A scale inhibitor, according to the present invention, comprises the above grafted polymer according to the present invention as an essential component.



A detergent additive, according to the present invention, comprises the above grafted polymer according to the present invention as an essential component.

These and other objects and the advantages of the present invention will be more fully apparent from the following detailed disclosure.

5

## DETAILED DESCRIPTION OF THE INVENTION

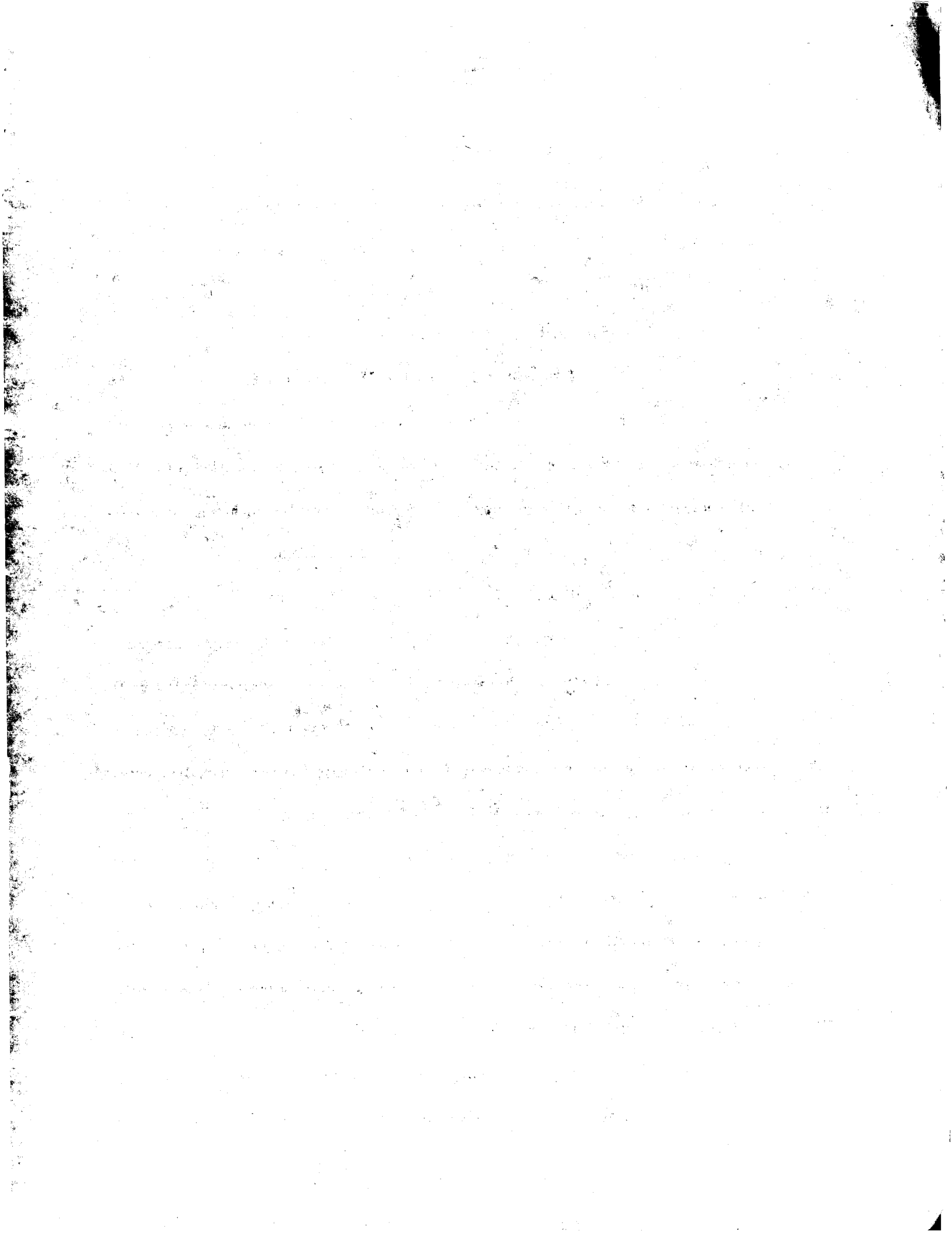
The grafted polymer, according to the present invention, is a product by a process including the step of graft-polymerizing a graft component (B) onto a polyether compound (A), wherein the polyether compound (A) is a product by a process including the step of polymerizing an alkylene oxide component including ethylene oxide.

10

In the present invention, it is important that the graft polymerization is carried out in a ratio such that the graft component (B) is in the range of 0.1~1.2 weight parts per 1 weight part of the polyether compound (A). In the case where the ratio of the graft component (B) is smaller than 0.1 weight parts per 1 weight part of the polyether compound (A), the amount of N-vinylpyrrolidone (b1) which is included as an essential component in the graft component (B) is too small, therefore adsorption effects by the pyrrolidone group cannot sufficiently be exhibited. On the other hand, in the case where the ratio of the graft component (B) is larger than 1.2 weight parts per 1 weight part of the polyether compound (A), the ratio of the polyether compound (A) is so small that the dispersibility or hydrophilicity of the oxyethylene chain cannot sufficiently be exhibited, and further, the number of the graft sites is so small that the graft polymerization reaction itself is difficult to run. Incidentally, when the below-mentioned graft component (B) further includes a monoethylenically unsaturated monomer (b2) besides the N-

15

20

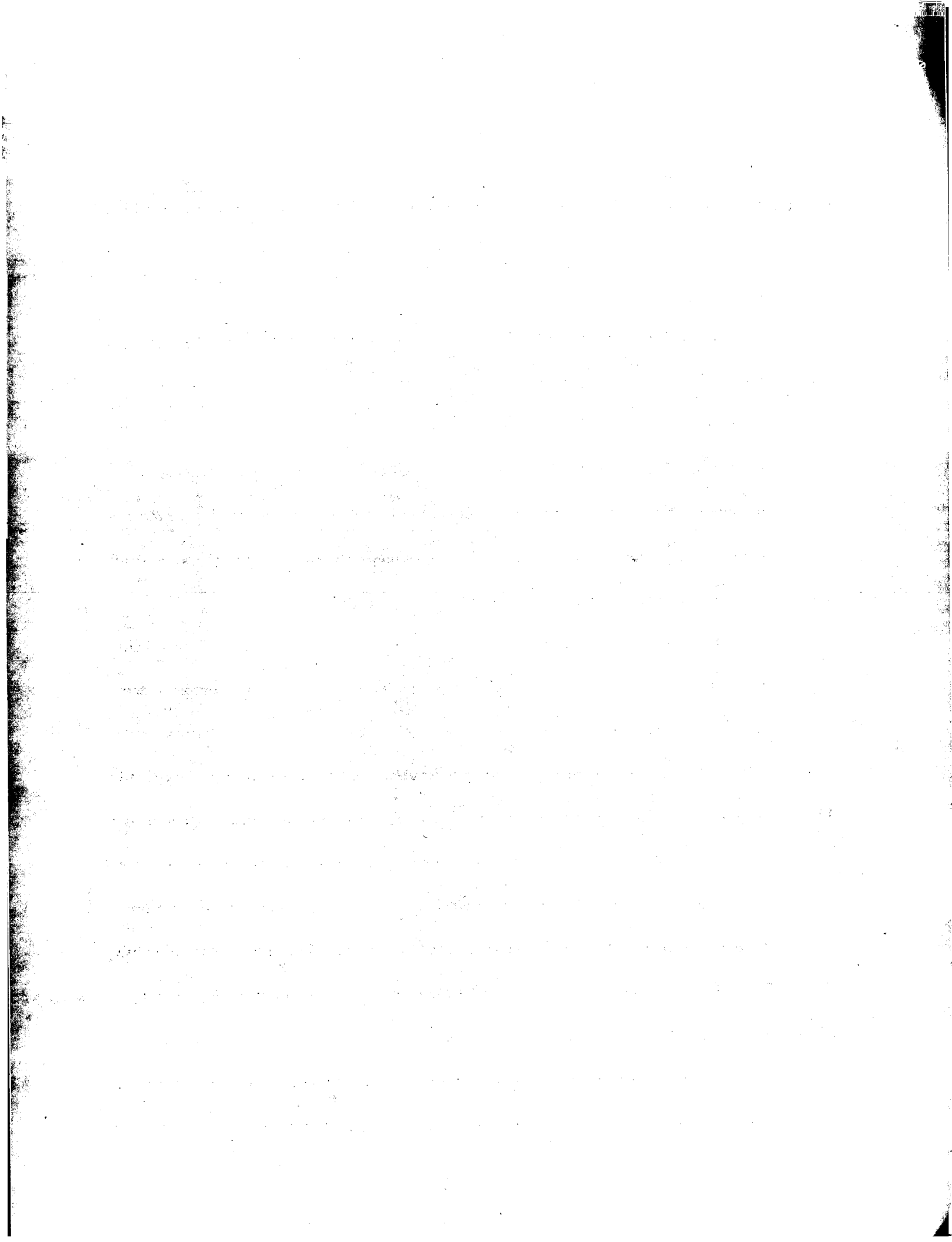


vinylpyrrolidone (b1), the total of the weight parts of the N-vinylpyrrolidone (b1) and the weight parts of the monoethylenically unsaturated monomer (b2) is taken as the weight parts of the graft component (B).

5 The polyether compound (A), as used in the present invention, is a product by a process including the step of polymerizing an alkylene oxide component which includes ethylene oxide as an essential component and, if necessary, further includes another alkylene oxide, but the above alkylene oxide component must have an ethylene oxide content of at least 50 mol %, preferably at least 70 mol %. In the case where the ethylene oxide content is lower than 50 mol %, the hydrophilicity of the resultant grafted polymer  
10 is so low that the dispersibility cannot sufficiently be exhibited.

The above other alkylene oxide, which is further included in the alkylene oxide component if necessary, is not especially limited if it is an ether copolymerizable with ethylene oxide. Specific examples thereof include propylene oxide, styrene oxide, epichlorohydrin, allyl glycidyl ether, and phenyl glycidyl ether. These alkylene oxides may  
15 be used either alone respectively or in combinations with each other.

The polyether compound (A), as used in the present invention, must have a number-average molecular weight of not lower than 200. The upper limit of the number-average molecular weight of the polyether compound (A) is not especially limited, but is preferably 100,000. In the case where the number-average molecular weight of the polyether compound (A) is lower than 200, the molecular weight of the resultant grafted polymer  
20 might be so low that the dispersibility might not sufficiently be exhibited. On the other hand, in the case where the number-average molecular weight of the polyether compound

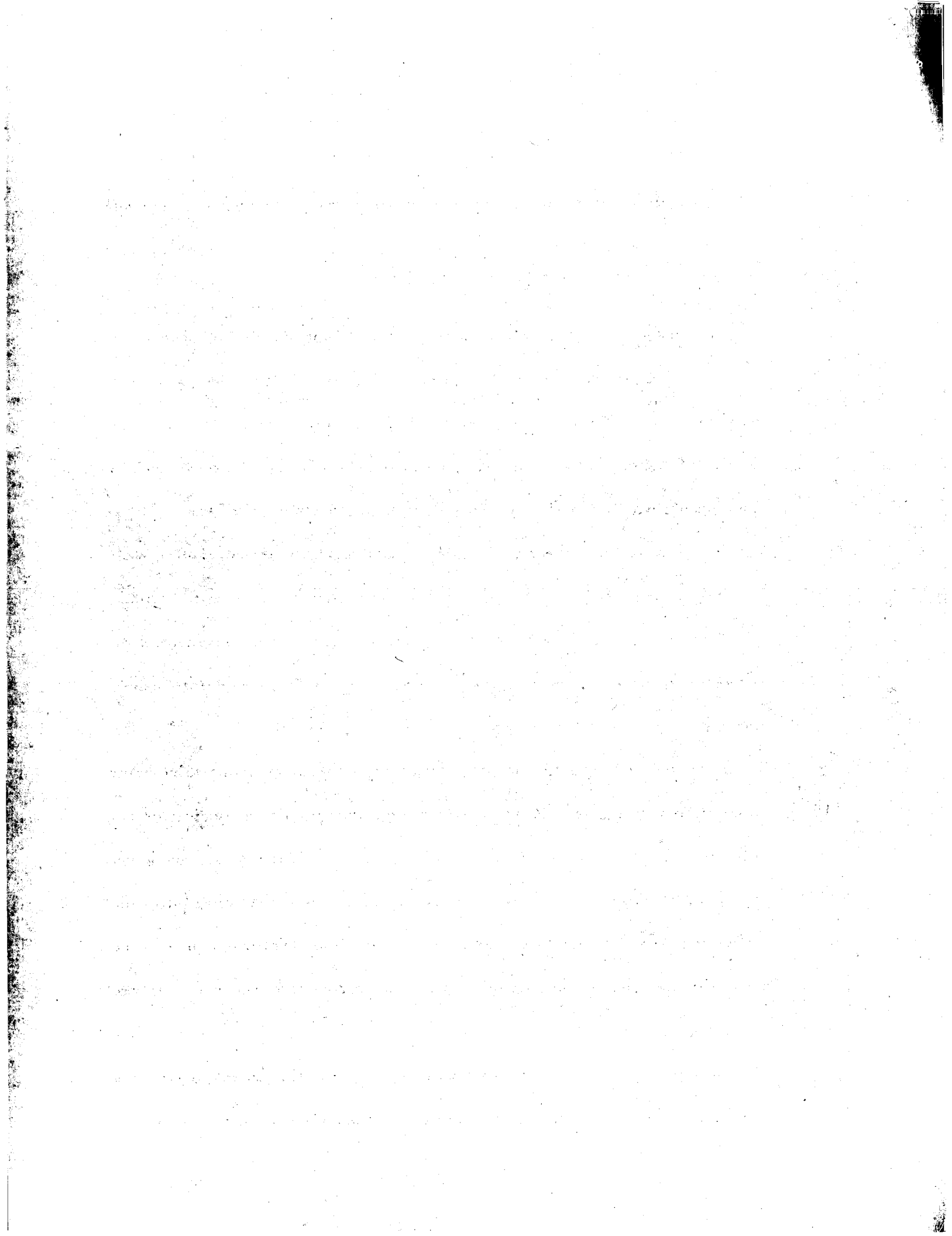


(A) is higher than 100,000, there are disadvantages in that the viscosity tends to be so high that the polyether compound (A) is difficult to handle when the graft polymerization is carried out.

5 The N-vinylpyrrolidone (b1) is indispensable to the graft component (B) as used in the present invention. If the pyrrolidone group is allowed to exist in the grafted polymer, then excellent dispersibility and adsorbency can be given. For example, when the resultant grafted polymer is used for a scale inhibitor, the occurrence of scale can effectively be inhibited and, when the resultant grafted polymer is used for a detergent additive, dyes as  
10 eluted from fibers into water can be adsorbed and dispersed to inhibit the dyes from migrating to other fibers.

The graft component (B), as used in the present invention, may further include the monoethylenically unsaturated monomer (b2) besides the N-vinylpyrrolidone (b1), because more excellent dispersibility can be given by allowing the monoethylenically unsaturated monomer (b2) to exist in the grafted polymer. Specifically, the monoethylenically  
15 unsaturated monomer (b2) includes a carboxyl-group-containing monoethylenically unsaturated monomer (b2-1) and/or a cationic monoethylenically unsaturated monomer (b2-2), with the proviso that the monomer (b2-1) may be a monomer having a structure formable into a carboxylic acid (or salt) by hydrolysis. These monoethylenically unsaturated monomers (b2) may be used either alone respectively or in combinations with  
20 each other.

When the graft component (B) further includes the monoethylenically unsaturated monomer (b2), the weight ratio between the N-vinylpyrrolidone (b1) and the





monoethylenically unsaturated monomer (b2) is such that the monoethylenically unsaturated monomer (b2) is preferably in the range of 0~5 weight parts, more preferably in the range of 0~3 weight parts, per 1 weight part of the N-vinylpyrrolidone (b1). In the case where the ratio of the monoethylenically unsaturated monomer (b2) is higher than this  
5 range, there are disadvantages in that the content of N-vinylpyrrolidone (b1) is so low that the adsorption effects by the pyrrolidone group cannot sufficiently be exhibited.

Specific examples of the above carboxyl-group-containing monoethylenically unsaturated monomer (b2-1) include acrylic acid, methyl acrylate, ethyl acrylate, butyl acrylate, methacrylic acid, methyl methacrylate, ethyl methacrylate, butyl methacrylate,  
10 maleic acid, dimethyl maleate, diethyl maleate, dibutyl maleate, maleic anhydride, fumaric acid, dimethyl fumarate, diethyl fumarate, and dibutyl fumarate. Among them, particularly, acrylic acid, esters thereof, maleic acid, and maleic anhydride are preferable. These may be used either alone respectively or in combinations with each other.

When the above carboxyl-group-containing monoethylenically unsaturated monomer  
15 (b2-1) includes the monomer having the structure formable into a carboxylic acid (or salt) by hydrolysis, not less than 50 mol % of all structural units as derived from the monomer (b2-1) need to have a carboxyl group, inclusive of a carboxyl group formable by the hydrolysis of the monomer having the above structure, with the proviso that, as to the carboxyl group formable by the hydrolysis of the monomer having the above structure, the  
20 carboxylic salt as formed by this hydrolysis is also taken as the carboxyl group. Preferably not less than 60 mol % of all structural units as derived from the monomer (b2-1), more preferably all these structural units, have a carboxyl group. If not less than 50 mol % of



all structural units as derived from the carboxyl-group-containing monoethylenically unsaturated monomer (b2-1) are allowed to have a carboxyl group, then it is possible to make the resultant grafted polymer retain excellent hydrophilicity. When a monomer (x) having a carboxyl group and the monomer (y) having the structure formable into a carboxylic acid (or salt) by hydrolysis (e.g. esters) are jointly used as the carboxyl-group-containing monoethylenically unsaturated monomer (b2-1), for example, if the ratio of the monomer (x) having a carboxyl group is not lower than 50 mol % of the above monomer (b2-1), then the hydrolysis of the monomer (y) (e.g. esters) does not need to be carried out.

The conversion into the carboxylic acid (or salt) by the above hydrolysis, for example, may be carried out by alkali hydrolysis in water. Specifically, water is added to the polymer (resultant from the below-mentioned graft polymerization) to form an aqueous solution or slurry, and thereto an alkali is added and, if necessary, the resultant mixture is heated. The alkali is not especially limited, but sodium hydroxide is preferable. Incidentally, an alcohol as formed by the hydrolysis may be left as it is, but the alcohol may be removed by heating or vacuuming. In addition, the carboxylic acid (or salt) as converted by the hydrolysis may be either in the form of a carboxylic acid or a salt of the carboxylic acid.

The cationic monoethylenically unsaturated monomer (b2-2) is not especially limited, but specific examples thereof include N-vinylimidazole, 2-vinylpyridine, and 4-vinylpyridine. In addition, the cationic monoethylenically unsaturated monomer (b2-2) may be a product by a process including the step of quaternizing the amino group of these compounds with conventional quaternizing agents such as methyl chloride, dimethyl



sulfate, diethyl sulfate, and benzyl chloride. In addition, the quaternization may be carried out after the polymerization.

In the production process for a grafted polymer, according to the present invention, first, the alkylene oxide component including ethylene oxide is polymerized to obtain the polyether compound (A), and then the aforementioned graft component (B) is graft-polymerized onto the resultant polyether compound (A) in the presence of a polymerization initiator.

The above polyether compound (A) is, for example, obtained by a process including the step of polymerizing the above alkylene oxide component including ethylene oxide as an essential component by conventional methods in the presence of a reactive compound which is to be a polymerization-initiating site.

The above reactive compound, as used to obtain the polyether compound (A), is not especially limited if it is a compound to be a site for initiating the polymerization of the cyclic ether. Specific examples thereof include water, alcohols, hydrogen halides, ammonia, amines, hydroxylamines, and carboxylic acids. Among them, particularly, water, alcohols, and amines are preferable. More specifically, examples of the alcohols include: primary aliphatic alcohols with 1~22 carbon atoms, such as methanol, ethanol, n-propanol, and n-butanol; aromatic alcohols such as phenol, isopropylphenol, octylphenol, tert-butylphenol, nonylphenol, and naphthol; secondary alcohols with 3~18 carbon atoms, such as isopropyl alcohol and alcohols obtained by a process including the step of oxidizing n-paraffins; tertiary alcohols such as tert-butanol; diols such as ethylene glycol, diethylene glycol, propanediol, butanediol, and propylene glycol; triols such as glycerol and



trimethylolpropane; and polyols such as sorbitol. In addition, examples of the amines include ethylenediamine and polyethylenimine. These exemplified compounds, which are used as the reactive compound, may be used either alone respectively or in combinations with each other.

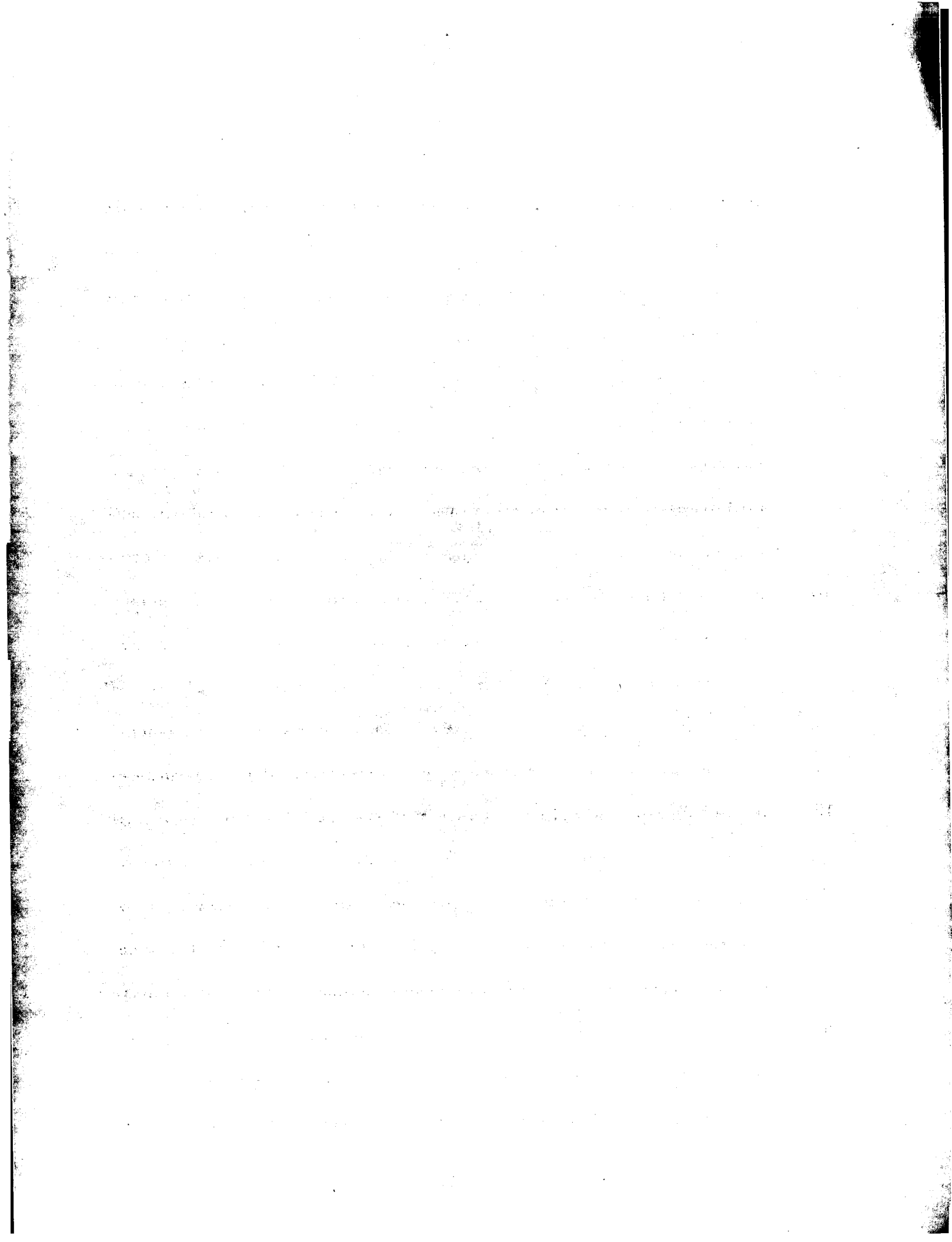
- 5           The polymerization method to obtain the polyether compound (A) is not especially limited, but may fitly be selected from among the following: 1) anionic polymerization involving the use of basic catalysts such as strong alkalis (e.g. hydroxides and alcoholates of alkaline metals) and alkylamines; 2) cationic polymerization involving the use of catalysts such as metal halides, semi-metal halides, mineral acids, and acetic acid; and 3) coordination
10. polymerization involving the use of combinations of alkoxides of metals (e.g. aluminum, iron, zinc), alkaline earth compounds, and Lewis acids.

          The polyether compound (A), as used in the present invention, may be either a polyether as directly obtained by a process including the step of polymerizing the aforementioned alkylene oxide component by the aforementioned polymerization method,

15 or a derivative from this polyether. Examples of such a derivative include crosslinked products obtained by a process including the step of allowing the polyether to react with a crosslinking agent having a plurality of groups, such as carboxyl group, isocyanate group, amino group, and halogen group.

          The polymerization initiator, as used in the graft polymerization step, is not especially

20 limited, but organic peroxides are preferable. Specific examples of the organic peroxide include: ketone peroxides such as methyl ethyl ketone peroxide, cyclohexanone peroxide, 3,3,5-trimethylcyclohexanone peroxide, methylcyclohexanone peroxide, methylacetoacetate





peroxide, and acetylacetone peroxide; hydroperoxides such as tert-butyl hydroperoxide, cumene hydroperoxide, diisopropylbenzene hydroperoxide, 2,5-dimethylhexane-2,5-dihydroperoxide, 1,1,3,3-tetramethylbutyl hydroperoxide, and 2-(4-methylcyclohexyl)propane hydroperoxide; dialkyl peroxides such as di-tert-butyl peroxide, 5 tert-butyl cumyl peroxide, dicumyl peroxide,  $\alpha,\alpha'$ -bis(tert-butylperoxy)-p-diisopropylbenzene,  $\alpha,\alpha'$ -bis(tert-butylperoxy)-p-isopropylhexyne, 2,5-dimethyl-2,5-di(tert-butylperoxy)hexane, and 2,5-dimethyl-2,5-di(tert-butylperoxy)hexyne-3; peroxyesters such as tert-butyl peroxyacetate, tert-butyl peroxyaurate, tert-butyl peroxybenzoate, di-tert-butyl peroxyisophthalate, 2,5-dimethyl-2,5-di(benzoylperoxy)hexane, tert-butyl peroxyisopropyl 10 carbonate, tert-butyl peroxyisobutyrate, tert-butyl peroxyipivalate, tert-butyl peroxyneodecanoate, cumyl peroxyneodecanoate, tert-butyl peroxy-2-ethylhexanoate, tert-butyl peroxy-3,5,5-trimethylcyclohexanoate, tert-butyl peroxybenzoate, tert-butyl peroxy maleate, cumyl peroxyoctoate, tert-hexyl peroxyipivalate, tert-hexyl peroxyneohexanoate, and cumyl peroxyneohexanoate; peroxyketals such as n-butyl-4,4- 15 bis(tert-butylperoxy)valerate, 2,2-bis(tert-butylperoxy)butane, 1,1-bis(tert-butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexane, 1,1-bis(tert-butylperoxy)cyclohexane, and 2,2-bis(tert-butylperoxy)octane; diacyl peroxides such as acetyl peroxide, isobutyryl peroxide, octanoyl peroxide, decanoyl peroxide, lauroyl peroxide, 3,3,5-trimethylcyclohexanoyl peroxide, succinic acid peroxide, benzoyl peroxide, 2,4-dichlorobenzoyl peroxide, and m-toluy 20 l peroxide; peroxydicarbonates such as di-isopropyl peroxydicarbonate, di-2-ethylhexyl peroxydicarbonate, di-n-propyl peroxydicarbonate, bis-(4-tert-butylcyclohexyl) peroxydicarbonate, dimyristyl peroxydicarbonate, dimethoxyisopropyl peroxydicarbonate,

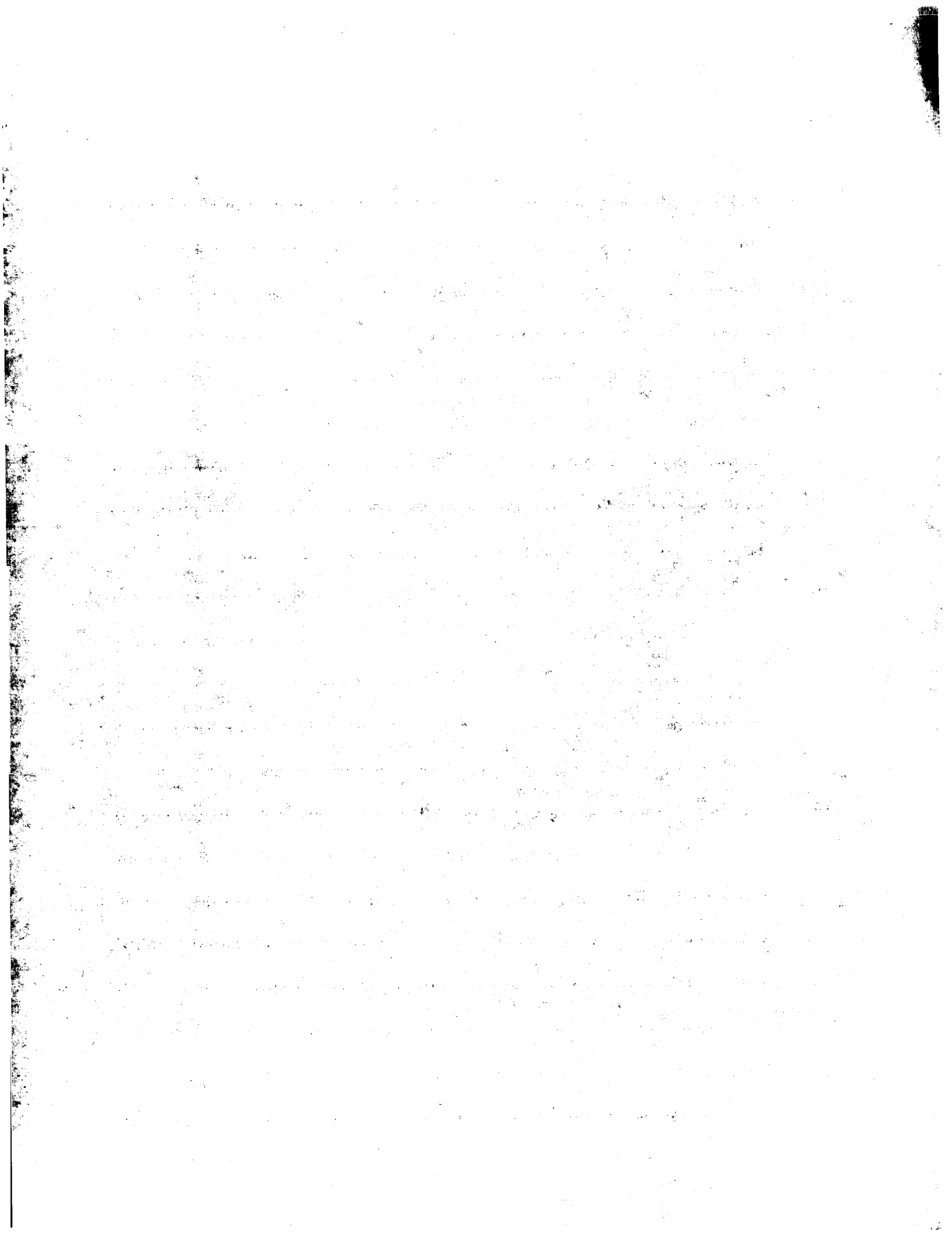


di(3-methyl-3-methoxybutyl) peroxydicarbonate, and diallyl peroxydicarbonate; and other organic peroxides such as acetylcyclohexylsulfonyl peroxide and tert-butyl peroxyallyl carbonate. These exemplified compounds, which are used as the polymerization initiator, may be used either alone respectively or in combinations with each other.

5           The amount of the above polymerization initiator used is not especially limited, but is preferably in the range of 0.1~30 weight %, more preferably 0.5~20 weight %, of the graft component (B). In the case where the amount of the polymerization initiator is smaller than 0.1 weight %, the ratio of grafting onto the polyether compound (A) tends to be low. On the other hand, in the case where the amount of the polymerization initiator  
10 is larger than 30 weight %, for example, there are economical disadvantages in that when the above-exemplified organic peroxide is used as the polymerization initiator, this organic peroxide is expensive.

          The method for adding the above polymerization initiator is not especially limited. For example, the polymerization initiator may beforehand be added to the polyether  
15 compound (A) and/or each graft component (B) before the graft polymerization step, or may be added not beforehand, but simultaneously with the addition of each graft component (B) in the graft polymerization step. Preferable is the latter method, namely, the method in which the polymerization initiator may be added simultaneously with the addition of each graft component (B) in the graft polymerization step.

20           The solvent which is usable in the graft polymerization step is not especially limited, but a preferable one is such that the constant of chain transfer of the raw monomer to the solvent is as small as possible. Specific examples of such a solvent include: alcohols such



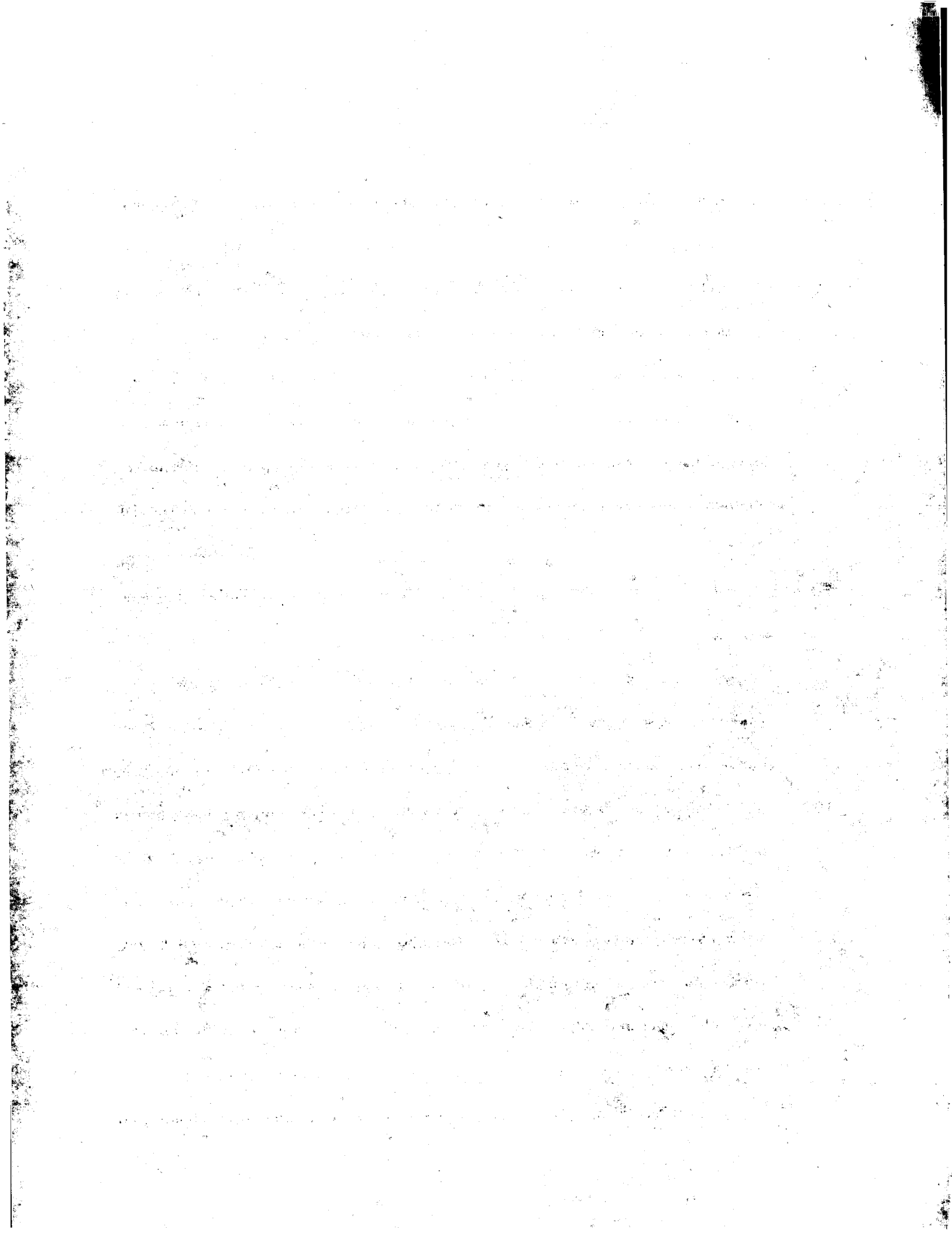
as isobutyl alcohol, n-butyl alcohol, tert-butyl alcohol, ethylene glycol, diethylene glycol, triethylene glycol, propylene glycol, ethylene glycol monoalkyl ethers, and propylene glycol monoalkyl ethers; diethers such as ethylene glycol dialkyl ethers and propylene glycol dialkyl ethers; and acetic compounds such as ethyl acetate, propyl acetate, butyl acetate, acetic acid esters of ethylene glycol monoalkyl ethers, and acetic acid esters of propylene glycol monoalkyl ethers. These exemplified compounds may be used either alone respectively or in combinations with each other. Examples of the alkyl group in the alcohols and the diethers among the above-exemplified compounds include methyl, ethyl, propyl, and butyl.

10       The amount of the solvent which is usable in the graft polymerization step is not especially limited, but is preferably not larger than 20 weight % of the whole reaction system, and it is more preferable to use substantially no solvent. In the case where the amount of the solvent is larger than 20 weight % of the whole reaction system, there are disadvantages in that the graft ratio of each graft component (B) might be low.

15       The reaction temperature in the graft polymerization step is not especially limited, but is preferably not lower than 80 °C, more preferably in the range of 90~160 °C. In the case where the reaction temperature is lower than 80 °C, the graft polymerization is so difficult to run that the ratio of grafting onto the polyether compound (A) tends to be low. On the other hand, in the case where the reaction temperature is higher than 160 °C, there are disadvantages in that the polyether compound (A) and the resultant grafted polymer might pyrolyze.

20

The grafted polymer according to the present invention has good hydrophilicity and

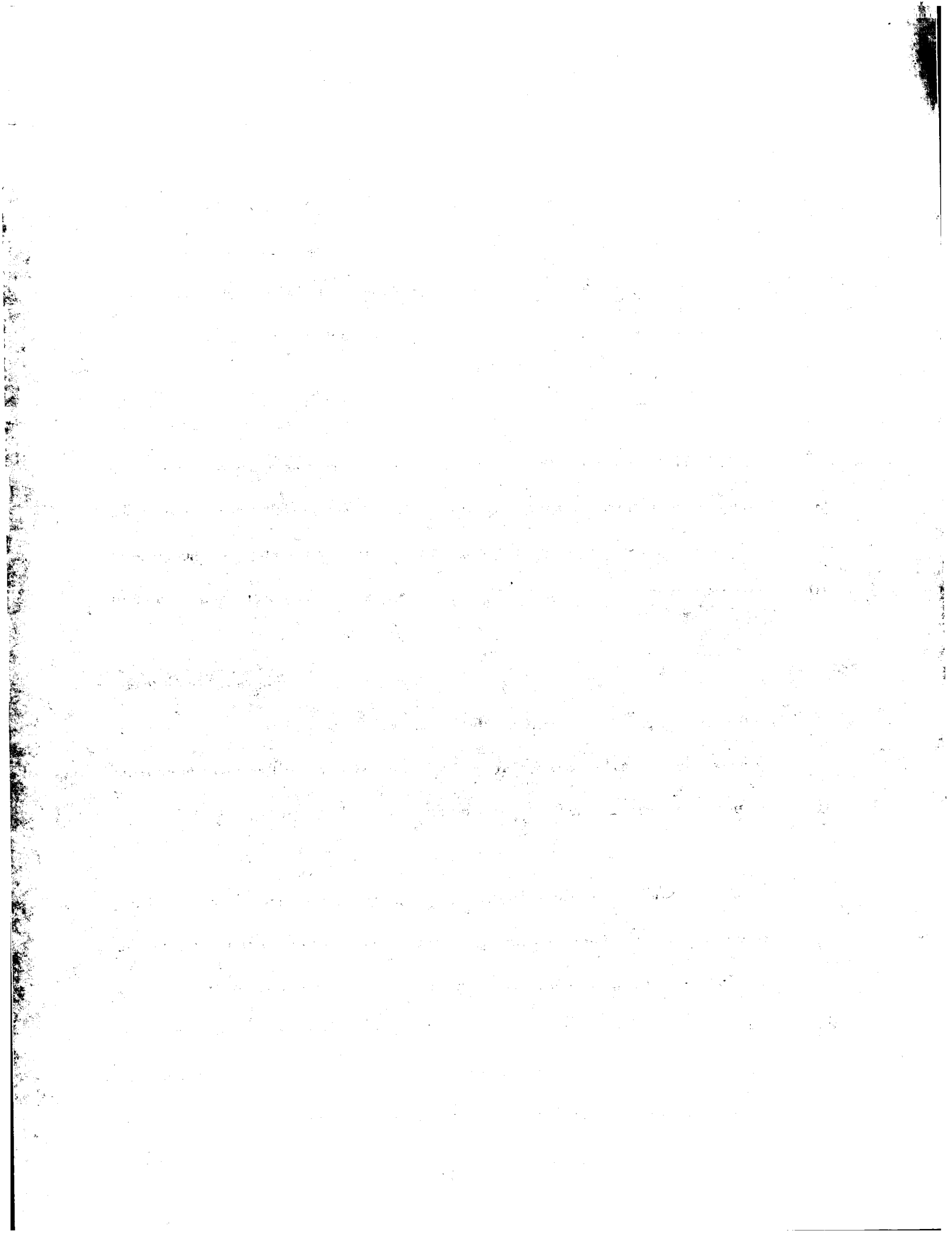


is excellent in the adsorbency and the dispersibility, therefore this grafted polymer is, for example, favorably usable for the following: scale inhibitors; detergent additives; additives agents in textile dyeing process; thickeners, dispersing agents, binders, and moisturizing agents for cosmetics and toiletries; coating agents and binders for paper; dispersants for pigments; and adhesives.

The scale inhibitor according to the present invention comprises the aforementioned grafted polymer according to the present invention as an essential component. This scale inhibitor, according to the present invention, can effectively inhibit the occurrence of scale, because the pyrrolidone group and the oxyethylene chain in the grafted polymer strongly disperses inorganic particles which are sparingly soluble in water, such as calcium carbonate.

The scale inhibitor according to the present invention exhibits an absorbance of usually not lower than 0.25, preferably not lower than 0.3, more preferably not lower than 0.4, most preferably not lower than 0.5, as measured by the below-mentioned scale dispersibility test. In the scale dispersibility test, the larger numerical value of this absorbance means the lower turbidity and the more excellent scale dispersibility.

(Scale dispersibility test): An amount of 1 g of talc with a structure of  $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  is placed into a colorimetric tube (inner diameter: 2.5 cm, capacity: 100 ml) with a cock, and thereto 100 ml of aqueous solution is added wherein the aqueous solution is prepared such that the concentration of the grafted polymer can be 50 ppm (herein, "ppm" is by weight), and that the concentration of Ca can be 200 ppm (in terms of  $\text{CaCO}_3$ , added as  $\text{CaCl}_2$ ). Then, the colorimetric tube is shaken up and down 100 times respectively and then





allowed to stand stationary for 3 hours. Then, 1 ml of the resultant test liquid is sampled with a whole pipet from a portion as located at a height of 15 cm above the bottom of the colorimetric tube to measure the absorbance of the test liquid with a spectrophotometer under conditions of wavelength = 380 nm, cell size =  $10 \times 10$  mm.

5        The scale inhibitor according to the present invention may further comprise components other than the aforementioned grafted polymer. Specific examples of the above other components include: phosphoric compounds such as polymerized phosphate salts, phosphonate salts, and phosphonocarboxylic acids; salts of metals such as zinc; and fungicides such as chlorine, hypochlorite salts, and hydrazine. These exemplified  
10       components may be used either alone respectively or in combinations with each other. In addition, the mixing ratios of these components are not especially limited, but may fitly be set respectively. In other words, it is enough for the scale inhibitor according to the present invention to comprise at least the aforementioned grafted polymer. The content of the grafted polymer in the scale inhibitor is not especially limited, but is preferably in the  
15       range of 0.1~100 weight %, more preferably 1~100 weight %.

      The scale inhibitor according to the present invention can exhibit effects of inhibiting and removing scales such as magnesium silicate, calcium carbonate, calcium phosphate, zinc hydroxide, zinc phosphate, barium sulfate, calcium sulfate, magnesium hydroxide, silica, and iron, and exhibits the dispersibility particularly upon silica scale.

20       The scale inhibitor according to the present invention may be added intactly to water systems such as cooling water systems, boiler water systems, steel production process water systems, seawater desalination plants, oil feeds, and pulp digestors and black liquor



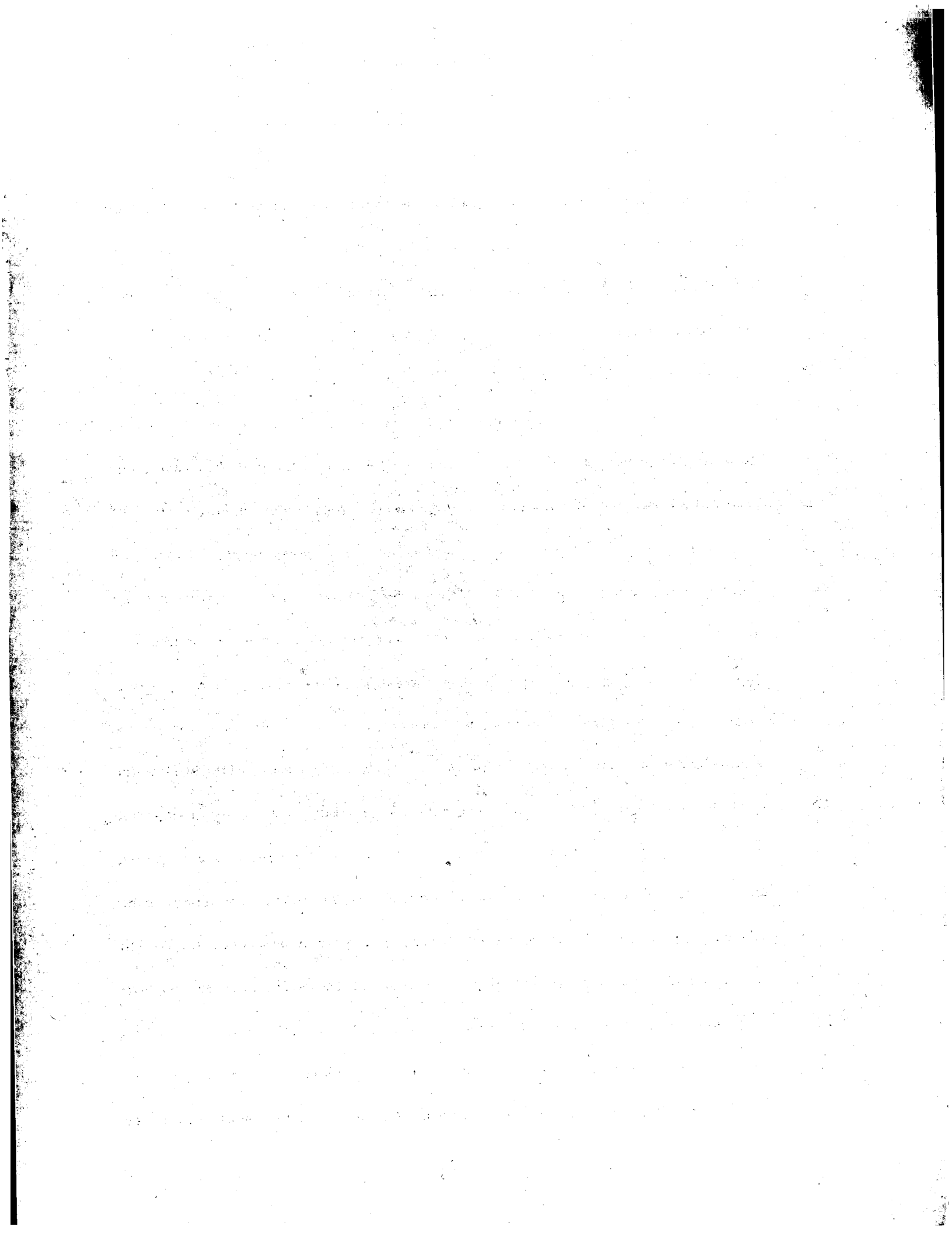
evaporators in the paper production process. In addition, when the scale inhibitor according to the present invention further comprises components other than the grafted polymer according to the present invention, the grafted polymer and each of the other components can be added separately from each other.

5           When the scale inhibitor according to the present invention is added to the water system, the amount of the scale inhibitor may be such that the concentration of the aforementioned grafted polymer (which the scale inhibitor comprises) in the water system used can fall into the range of usually 0.1~100 ppm, preferably 0.5~50 ppm.

10           The scale inhibitor according to the present invention can be used jointly with conventional scale inhibitors, of which the examples include: acrylic acid polymers; maleic acid polymers; copolymers of such as acrylic acid with monoethylenically unsaturated sulfonic compounds such as 2-hydroxy-3-allyloxypropanesulfonic acid and 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid; and copolymers of such as acrylic acid with monoethylenically unsaturated compounds having a hydroxyl group such as 2-hydroxyethyl methacrylate.

15           The detergent additive, according to the present invention, comprises the aforementioned grafted polymer according to the present invention as an essential component. The oxyethylene chain and the pyrrolidone group in the grafted polymer adsorbs and disperses dyes as eluted from fibers into water by washing, therefore the detergent additive according to the present invention can effectively inhibit the dyes from  
20           migrating to other fibers. A preferred embodiment of the detergent additive according to the present invention is specifically a dye migration inhibitor.

          The detergent additive according to the present invention exhibits a dye migration



inhibition ratio of usually not lower than 25 %, preferably not lower than 30 %, more preferably not lower than 40 %, as measured by the below-mentioned method. The detergent additive according to the present invention can keep the dye migration inhibition ratio of not lower than 25 % and therefore can surely inhibit the dye migration.

5 (Dye migration inhibition ratio): First, a detergent composition, comprising sodium dodecyl sulfate 20 weight %, polyoxyethylene lauryl ether 15 weight %, sodium polyoxyethylene lauryl sulfate 8 weight %, ethanol 7 weight %, and water 50 weight %, is prepared. Next, 500 ml of washing liquid, containing the above detergent composition 0.1 weight % (surfactant concentration: 430 ppm), Evans Blue (produced by Wako Pure  
10 Chemical Industries, Ltd.) 0.4 ppm as a dye, and the grafted polymer 10 ppm, is prepared in a 500-ml beaker with water of the hardness 3° DH containing calcium/magnesium = 3/1 (mol). Then, two pieces of cotton cloth 5 cm square (original cloth) are prepared and then immersed into the above washing liquid to wash the cotton cloth by stirring with a magnetic stirrer for 15 minutes. Next, the washing liquid is replaced with the same water  
15 as the above to rinse the washed cotton cloth therewith by stirring with a magnetic stirrer for 15 minutes in the same way as the above. The rinsed cotton cloth is dried and then taken as test cloth. On the other hand, a washing liquid is prepared in the same way as the above except that the grafted polymer is not added thereto, and two pieces of cotton cloth are washed with this washing liquid, and then rinsed, and then dried in the same way as the  
20 above, and the resultant cotton cloth is taken as blank cloth. Then, the reflectivities of two pieces each of the test cloth, the original cloth, and the blank cloth are measured with a colorimetric color difference meter to take the average of the two pieces respectively as a

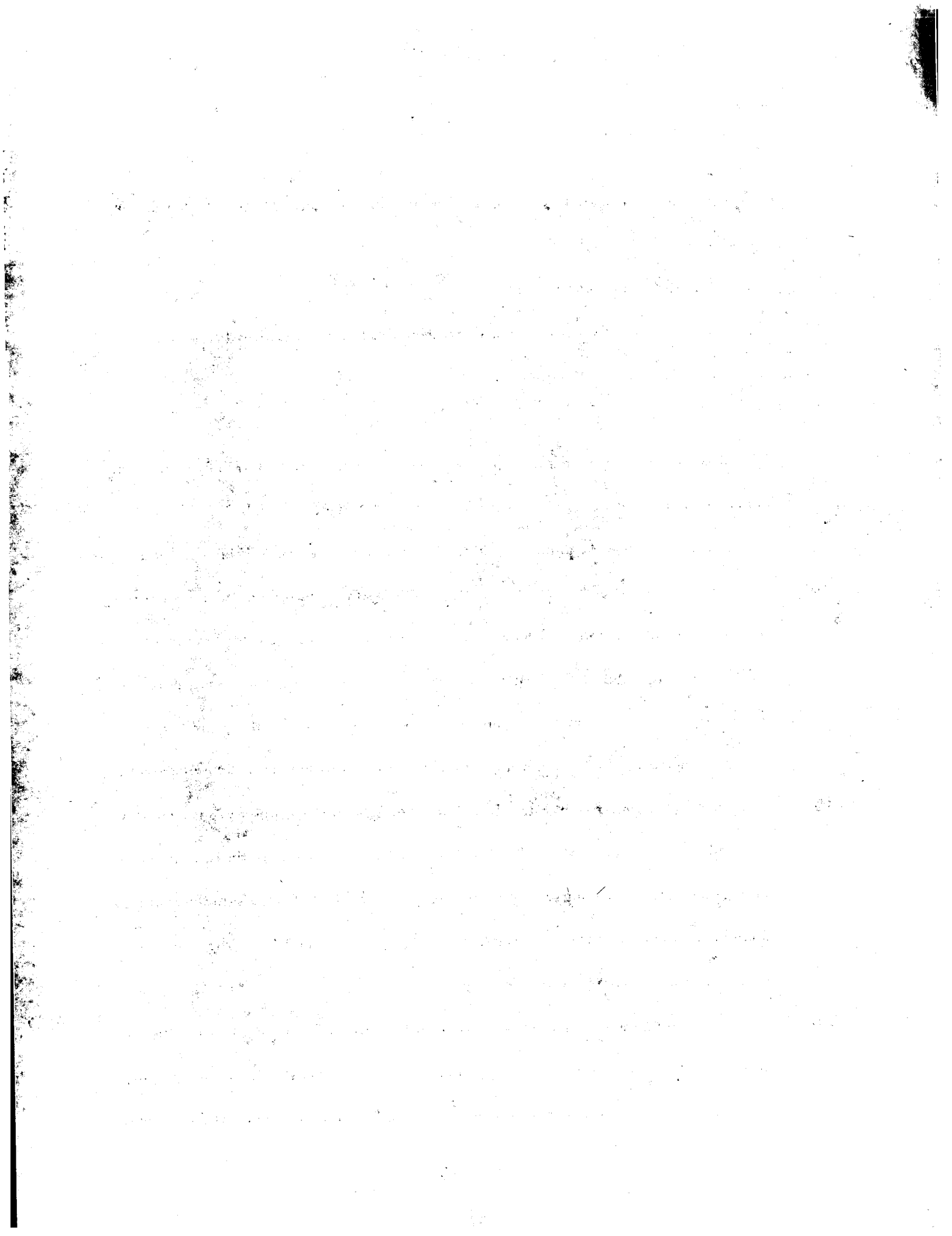


Y value and to calculate the dye migration inhibition ratio from the resultant Y values in accordance with the following equation:

$$\begin{aligned} & \text{Dye migration inhibition ratio (\%)} \\ = & \text{(Y value of test cloth - Y value of blank cloth) / (Y value of original cloth - Y value} \\ 5 & \text{of blank cloth)} \times 100 \end{aligned}$$

The detergent additive according to the present invention is added to such as powdery or liquid detergents and softening agents for home use and washing agents and fiber-treating agents for industrial use to exhibit the dye migration inhibition effects. The amount of the detergent additive, as added in this case, is not especially limited, but may  
10 be in the range of 0.05~20 weight %, preferably 0.1~10 weight %, of such as powdery or liquid detergents and softening agents for home use and washing agents and fiber-treating agents for industrial use. Especially, in the case where the detergent additive is added to the detergent, the amount of the detergent additive may be such that the grafted polymer can be in the range of 0.1~5 weight % of the surfactant. In addition, the composition or  
15 form of the detergent to which the detergent additive according to the present invention is added is not especially limited. For example, as to the composition of the detergent, the detergent additive according to the present invention is applicable to detergents comprising anionic surfactants, nonionic surfactants, or mixtures thereof, and further, the form of the detergent may be either powdery or liquid.

20 In addition, such as powdery or liquid detergents and softening agents for home use and washing agents and fiber-treating agents for industrial use, to which the detergent additive according to the present invention is added, may contain such as acrylic acid





polymers or acrylic acid/maleic acid copolymers, which are conventionally widely used as detergent additives.

(Effects and Advantages of the Invention):

5 The present invention can provide a novel grafted polymer which has good hydrophilicity and is excellent in the adsorbency and the dispersibility.

Furthermore, the present invention can provide: a scale inhibitor which exhibits excellent dispersibility; and a detergent additive which exhibits excellent dye migration inhibitability.

#### DETAILED DESCRIPTION OF THE PREFERRED EMBODIMENTS

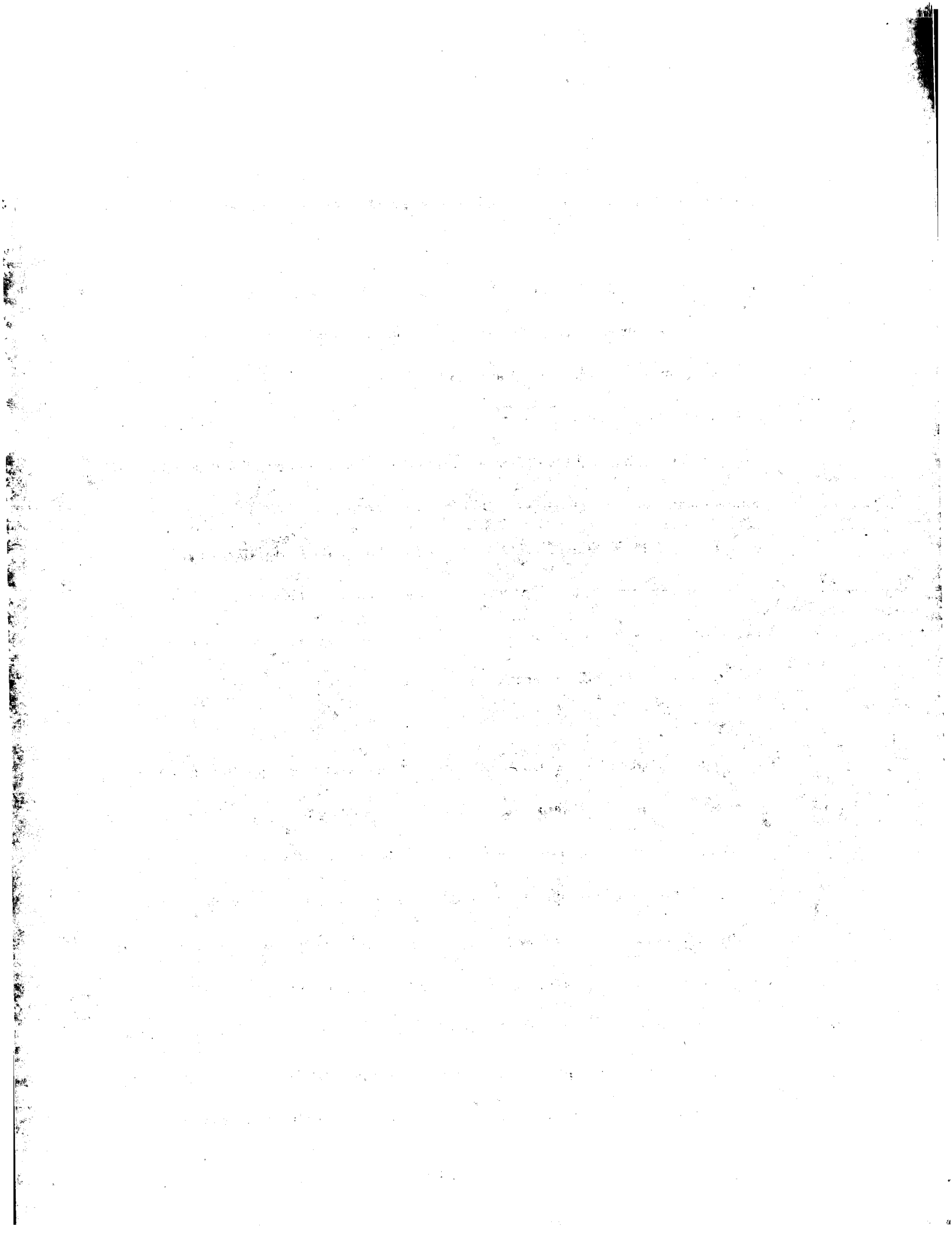
10 Hereinafter, the present invention is more specifically illustrated by the following examples of some preferred embodiments in comparison with comparative examples not according to the invention. However, the invention is not limited to the below-mentioned examples.

15 The grafted polymers, the comparative grafted polymers, and the comparative polymers, which were obtained in the below-mentioned examples and comparative examples, were subjected to the scale dispersibility test (when used as the scale inhibitor) and the evaluation of the dye migration inhibition ratio (when used as the detergent additive) by the following methods.

(Scale dispersibility test):

20 The dispersibility of talc with a structure of  $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ , which is a typical composition of silica scale in cooling water systems, was evaluated in the following way:

An amount of 1 g of the above talc (produced by Wako Pure Chemical Industries,

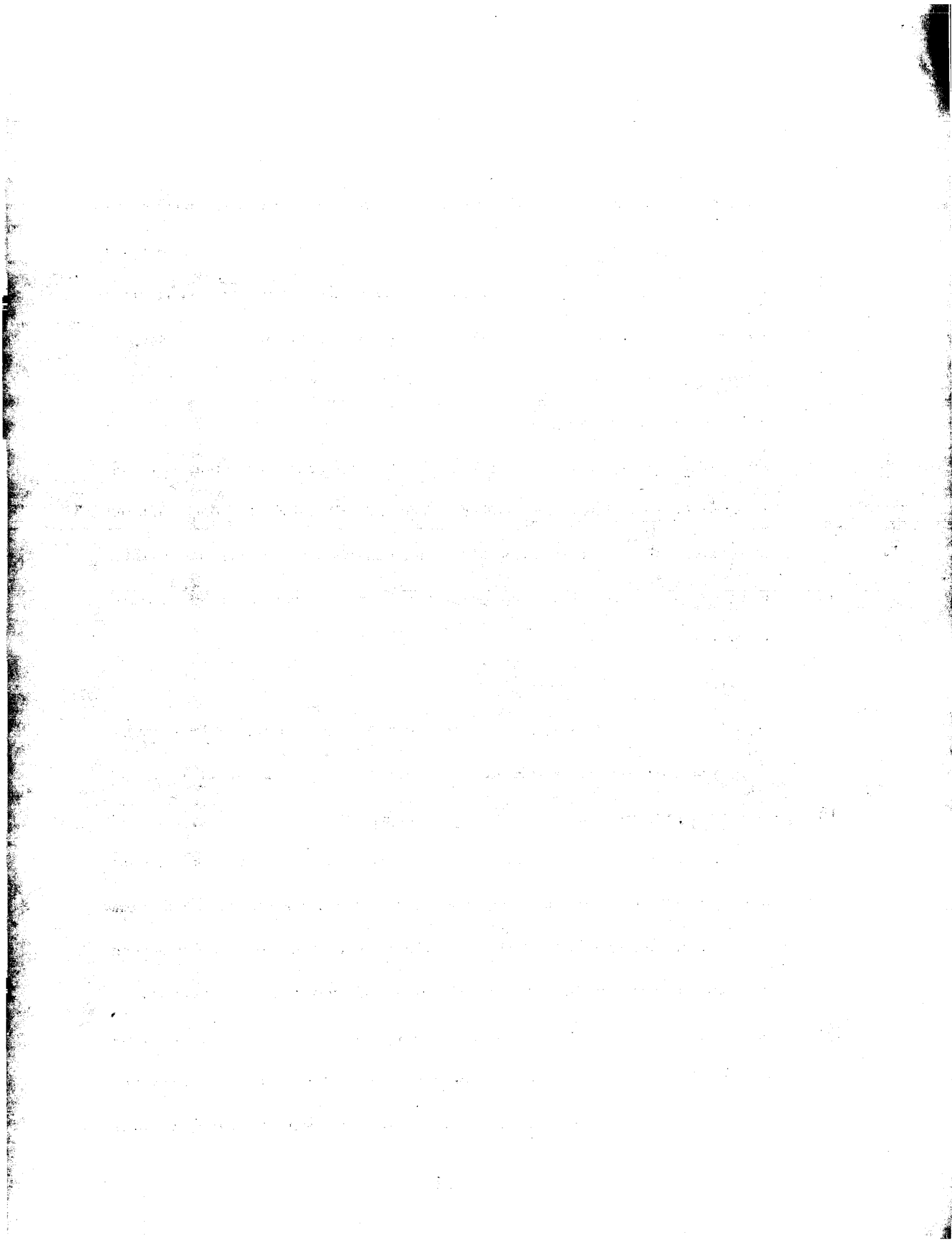


Ltd.) was placed into a colorimetric tube (inner diameter: 2.5 cm, capacity: 100 ml) with a cock, and thereto 100 ml of aqueous solution was added wherein the aqueous solution was prepared such that the concentration of the grafted polymer could be 50 ppm, and that the concentration of Ca could be 200 ppm (in terms of  $\text{CaCO}_3$ , added as  $\text{CaCl}_2$ ). Then, the colorimetric tube was shaken up and down 100 times respectively and then allowed to stand stationary for 3 hours. Then, 1 ml of the resultant test liquid was sampled with a whole pipet from a portion as located at a height of 15 cm above the bottom of the colorimetric tube. The turbidity of this test liquid was evaluated by measuring the absorbance of the test liquid with a spectrophotometer (UV-1200, produced by Shimadzu Corporation) under conditions of wavelength = 380 nm, cell size =  $10 \times 10$  mm. The larger numerical value of this absorbance means the more excellent scale dispersibility.

(Dye migration inhibition ratio):

First, a detergent composition, comprising sodium dodecyl sulfate 20 weight %, polyoxyethylene lauryl ether 15 weight %, sodium polyoxyethylene lauryl sulfate 8 weight %, ethanol 7 weight %, and water 50 weight %, was prepared.

Next, 500 ml of washing liquid, containing the above detergent composition 0.1 weight % (surfactant concentration: 430 ppm), Evans Blue (produced by Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) 0.4 ppm as a dye, and the grafted polymer 10 ppm, was prepared in a 500-ml beaker with water of the hardness  $3^\circ$  DH containing calcium/magnesium = 3/1 (mol). Then, two pieces of cotton cloth 5 cm square (original cloth) was prepared and then immersed into the above washing liquid to wash the cotton cloth by stirring with a magnetic stirrer for 15 minutes. Next, the washing liquid was replaced with the same water



as the above to rinse the washed cotton cloth therewith by stirring with a magnetic stirrer for 15 minutes in the same way as the above. The rinsed cotton cloth was dried and then taken as test cloth. On the other hand, a washing liquid was prepared in the same way as the above except that the grafted polymer was not added thereto, and two pieces of cotton cloth was washed with this washing liquid, and then rinsed, and then dried in the same way as the above, and the resultant cotton cloth was taken as blank cloth. Then, the reflectivities of two pieces each of the test cloth, the original cloth, and the blank cloth were measured with a colorimetric color difference meter (ND-1001DP model, produced by Nippon Denshoku Kogyo Co., Ltd.) to take the average of the two pieces respectively as a Y value and to calculate the dye migration inhibition ratio from the resultant Y values in accordance with the following equation:

$$\begin{aligned} &\text{Dye migration inhibition ratio (\%)} \\ = & (\text{Y value of test cloth} - \text{Y value of blank cloth}) / (\text{Y value of original cloth} - \text{Y value} \\ & \text{of blank cloth}) \times 100 \end{aligned}$$

(EXAMPLE 1):

An amount of 150 weight parts of polyethylene glycol having a number-average molecular weight of 10,000 was charged into a glass reactor with a thermometer, a stirrer, a nitrogen-introducing tube, and a reflux condenser, and then melted by heating under a nitrogen gas stream, and then further heated to 149 °C under stirring. Next, while the temperature was maintained in the range of 149~150 °C, 50 weight parts of N-vinylpyrrolidone and 2.5 weight parts of di-tert-butyl peroxide (trade name: "Perbutyl D", produced by NOF CORPORATION) were dropwise added separately from each other



into the reactor continuously over a period of 1 hour. Thereafter, the stirring was continued for another 1 hour to obtain a grafted polymer 1.

The scale dispersibility test of the resultant grafted polymer 1 was carried out, with the result that the absorbance was 0.32. In addition, the dye migration inhibition ratio was 33 %.

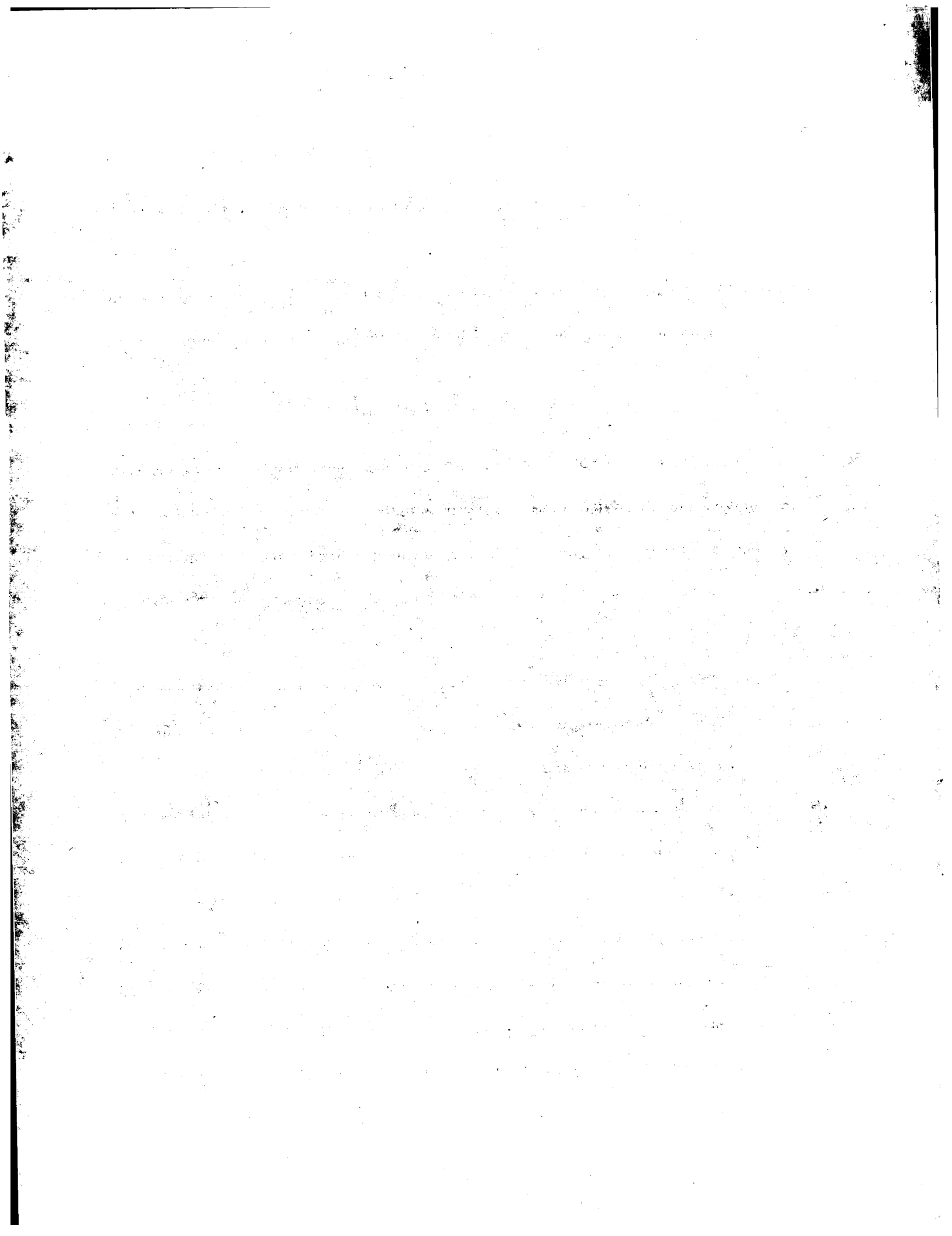
(EXAMPLE 2):

An amount of 150 weight parts of polyethylene glycol having a number-average molecular weight of 10,000 was melted in the same way as of Example 1, and then further heated to 148 °C under stirring. Next, while the temperature was maintained in the range of 148~152 °C, 1.9 weight parts of di-tert-butyl peroxide (trade name: "Perbutyl D", produced by NOF CORPORATION) and a mixture of 34 weight parts of N-vinylpyrrolidone and 3 weight parts of N-vinylimidazole were dropwise added separately from each other into the reactor continuously over a period of 45 minutes. Thereafter, the stirring was continued for another 30 minutes to obtain a grafted polymer 2.

The scale dispersibility test of the resultant grafted polymer 2 was carried out, with the result that the absorbance was 0.47. In addition, the dye migration inhibition ratio was 54 %.

(EXAMPLE 3):

An amount of 150 weight parts of polyethylene glycol having a number-average molecular weight of 10,000 was melted in the same way as of Example 1, and then further heated to 140 °C under stirring. Next, while the temperature was maintained in the range of 140~141 °C, 2.5 weight parts of di-tert-butyl peroxide (trade name: "Perbutyl D",



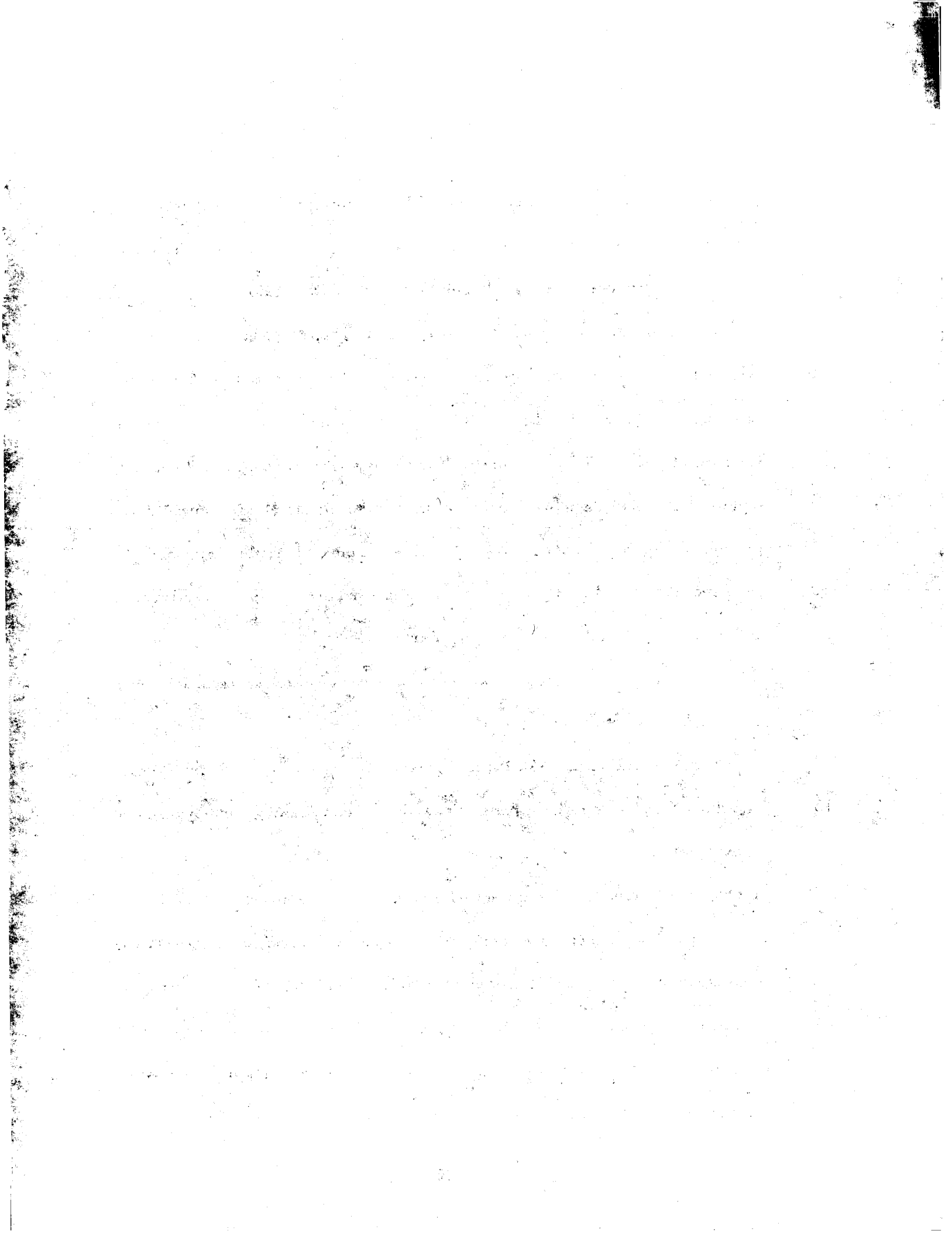


produced by NOF CORPORATION) and a mixture of 30 weight parts of N-vinylpyrrolidone and 20 weight parts of n-butyl acrylate were dropwise added separately from each other into the reactor continuously over a period of 1 hour. Thereafter, the stirring was continued for another 1 hour. Then, 200 weight parts of water was added into the reactor to form an aqueous solution, to which 11.8 weight parts of 48 weight % aqueous sodium hydroxide solution was added to carry out hydrolysis. Next, the reflux condenser was taken off, and then the resultant aqueous solution was heated at 100 °C to remove n-butanol resultant from the hydrolysis, thus obtaining a grafted polymer 3. From the acid value of the resultant grafted polymer 3, it was inferred that this grafted polymer 3 was such that 90 mol % of all structural units as derived from the n-butyl acrylate were in carboxylic acid (or salt) form as a result of the hydrolysis.

The scale dispersibility test of the resultant grafted polymer 3 was carried out, with the result that the absorbance was 0.50.

(COMPARATIVE EXAMPLE 1):

An amount of 150 weight parts of polyethylene glycol having a number-average molecular weight of 10,000 was melted in the same way as of Example 1, and then further heated to 148 °C under stirring. Next, while the temperature was maintained in the range of 148~152 °C, 10 weight parts of N-vinylpyrrolidone and 0.5 weight parts of di-tert-butyl peroxide (trade name: "Perbutyl D", produced by NOF CORPORATION) were dropwise added separately from each other into the reactor continuously over a period of 30 minutes. Thereafter, the stirring was continued for another 30 minutes to obtain a comparative grafted polymer 1.



The scale dispersibility test of the resultant comparative grafted polymer 1 was carried out, with the result that the absorbance was 0.15. In addition, the dye migration inhibition ratio was 10 %.

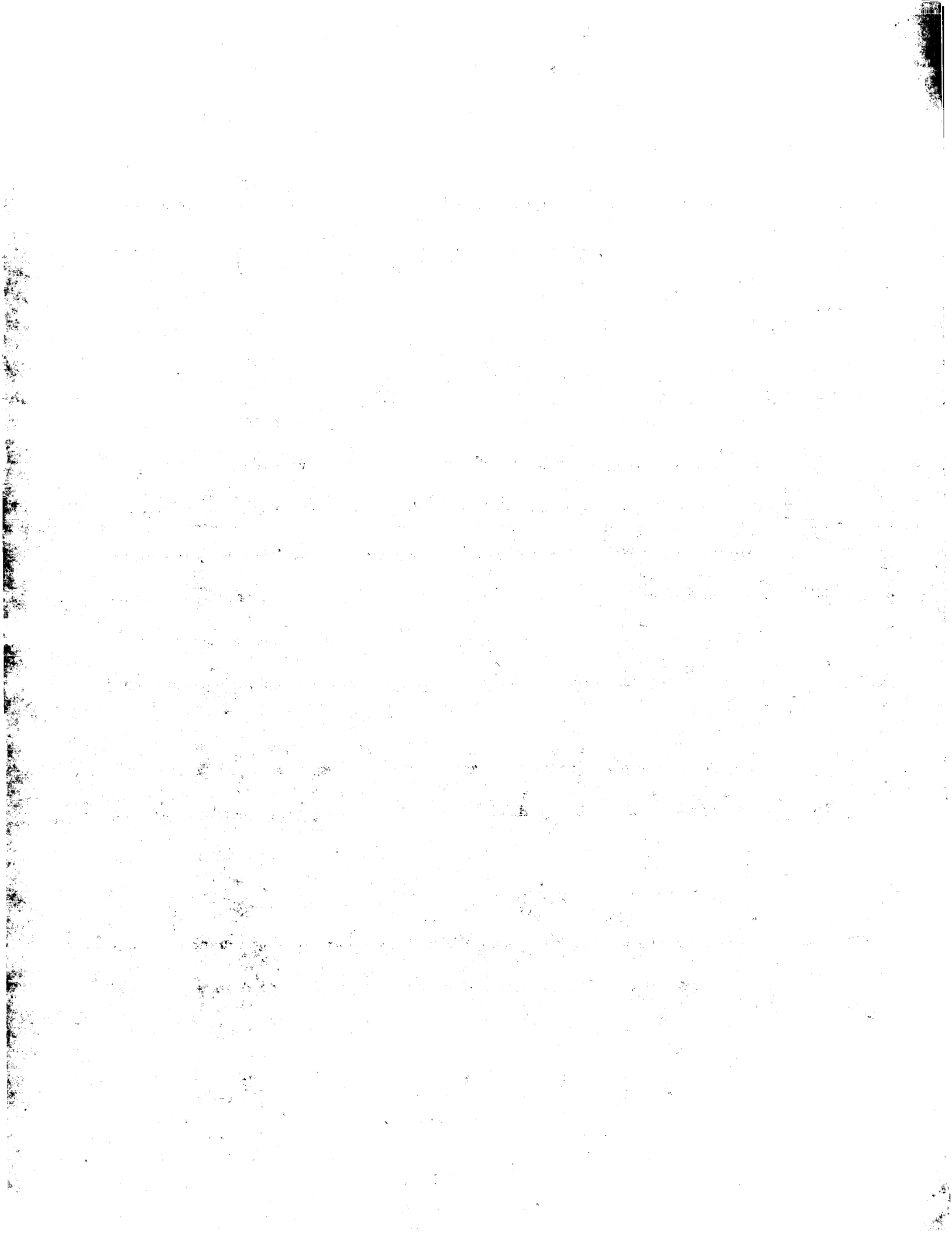
(COMPARATIVE EXAMPLE 2):

5        An amount of 50 weight parts of polyethylene glycol having a number-average molecular weight of 10,000 was melted in the same way as of Example 1, and then further heated to 140 °C under stirring. Next, while the temperature was maintained in the range of 140~142 °C, 4 weight parts of di-tert-butyl peroxide (trade name: "Perbutyl D", produced by NOF CORPORATION) and a mixture of 25 weight parts of N-  
10       vinylpyrrolidone and 50 weight parts of n-butyl acrylate were dropwise added separately from each other into the reactor continuously over a period of 60 minutes. Thereafter, the stirring was continued for another 30 minutes to obtain a comparative grafted polymer  
2.

15       The scale dispersibility test of the resultant comparative grafted polymer 2 was carried out, with the result that the absorbance was 0.14. In addition, the dye migration inhibition ratio was 19 %.

(COMPARATIVE EXAMPLE 3):

20       An amount of 150 weight parts of polyethylene glycol having a number-average molecular weight of 10,000 was melted in the same way as of Example 3, and then further heated to 140 °C under stirring. Next, while the temperature was maintained in the range of 140~141 °C, 2.5 weight parts of di-tert-butyl peroxide (trade name: "Perbutyl D", produced by NOF CORPORATION) and a mixture of 30 weight parts of N-



vinylpyrrolidone and 20 weight parts of n-butyl acrylate were dropwise added separately from each other into the reactor continuously over a period of 60 minutes. Thereafter, the stirring was continued for another 60 minutes to obtain a comparative grafted polymer 3 without hydrolysis.

5        The scale dispersibility test of the resultant comparative grafted polymer 3 was carried out, with the result that the absorbance was 0.17.

(Comparative polymers):

10        An acrylic acid/maleic acid copolymer (molar ratio = 7/3) having a number-average molecular weight of 60,000 was taken as a comparative polymer, and its scale dispersibility test was carried out, with the result that the absorbance was 0.19. In addition, the dye migration inhibition ratio was measured, with the result that it was 3 %.

A poly(acrylic acid) having a number-average molecular weight of 5,000 was taken as a comparative polymer, and its dye migration inhibition ratio was measured, with the result that it was -3 %.

15        Various details of the invention may be changed without departing from its spirit not its scope. Furthermore, the foregoing description of the preferred embodiments according to the present invention is provided for the purpose of illustration only, and not for the purpose of limiting the invention as defined by the appended claims and their equivalents.



**What is claimed is:**

1. A grafted polymer, which is a product by a process including the step of graft-polymerizing a graft component (B) onto a polyether compound (A) in a ratio such that  
5 the graft component (B) is in the range of 0.1~1.2 weight parts per 1 weight part of the polyether compound (A), wherein the polyether compound (A) is a product by a process including the step of polymerizing an alkylene oxide component with an ethylene oxide content of at least 50 mol % and has a number-average molecular weight of not lower than 200, and wherein the graft component (B) includes N-vinylpyrrolidone (b1) as an essential  
10 component and might further include a monoethylenically unsaturated monomer (b2), wherein the monomer (b2) includes a carboxyl-group-containing monoethylenically unsaturated monomer (b2-1) and/or a cationic monoethylenically unsaturated monomer (b2-2), with the proviso that the monomer (b2-1) may be a monomer having a structure formable into a carboxylic acid (or salt) by hydrolysis, wherein when the monomer (b2-1)  
15 includes the monomer having the structure formable into a carboxylic acid (or salt) by hydrolysis, not less than 50 mol % of all structural units as derived from the monomer (b2-1) have a carboxyl group, inclusive of a carboxyl group formable by the hydrolysis of the monomer having the above structure, with the proviso that when the carboxylic salt is formed by the hydrolysis, this carboxylic salt is also taken as the carboxyl group.

20

2. A grafted polymer according to claim 1, wherein the weight ratio between the N-vinylpyrrolidone (b1) and the monoethylenically unsaturated monomer (b2) is such that





the monoethylenically unsaturated monomer (b2) is in the range of 0~5 weight parts per 1 weight part of the N-vinylpyrrolidone (b1).

3. A grafted polymer according to claim 1 or 2, wherein the monoethylenically unsaturated monomer (b2) is at least one member selected from the group consisting of: acrylic acid; methacrylic acid; maleic acid; fumaric acid; esters of these acids; maleic anhydride; N-vinylimidazole, and vinylpyridine.

4. A production process for a grafted polymer, which comprises the steps of: polymerizing an alkylene oxide component with an ethylene oxide content of at least 50 mol % to obtain a polyether compound (A) having a number-average molecular weight of not lower than 200; and graft-polymerizing a graft component (B) onto the resultant polyether compound (A) in a ratio such that the graft component (B) is in the range of 0.1~1.2 weight parts per 1 weight part of the polyether compound (A), wherein the graft component (B) includes N-vinylpyrrolidone (b1) as an essential component and might further include a monoethylenically unsaturated monomer (b2), wherein the monomer (b2) includes a carboxyl-group-containing monoethylenically unsaturated monomer (b2-1) and/or a cationic monoethylenically unsaturated monomer (b2-2), with the proviso that the monomer (b2-1) may be a monomer having a structure formable into a carboxylic acid (or salt) by hydrolysis,

with the production process further comprising the step of hydrolyzing the resultant grafted polymer when the monomer (b2-1) includes the monomer having the structure



formable into a carboxylic acid (or salt) by hydrolysis, wherein the hydrolyzing step is carried out such that not less than 50 mol % of all structural units as derived from the monomer (b2-1) can have a carboxyl group, inclusive of a carboxyl group formable by the hydrolysis of the monomer having the above structure, with the proviso that when the carboxylic salt is formed by the hydrolysis, this carboxylic salt is also taken as the carboxyl group.

5. A production process according to claim 4, wherein the weight ratio between the N-vinylpyrrolidone (b1) and the monoethylenically unsaturated monomer (b2) is such that the monoethylenically unsaturated monomer (b2) is in the range of 0~5 weight parts per 1 weight part of the N-vinylpyrrolidone (b1).

6. A scale inhibitor, which comprises the grafted polymer as recited in any one of claims 1~3 as an essential component.

7. A detergent additive, which comprises the grafted polymer as recited in any one of claims 1~3 as an essential component.



## ABSTRACT OF THE DISCLOSURE

The present invention provides: a novel grafted polymer which has good hydrophilicity and is excellent in the adsorbency and the dispersibility; and a scale inhibitor and a detergent additive, both of which involve the use of this grafted polymer. The

5 grafted polymer is obtained by a production process comprising the steps of: polymerizing an alkylene oxide component with an ethylene oxide content of at least 50 mol % to obtain a polyether compound (A) having a number-average molecular weight of not lower than 200; and graft-polymerizing a graft component (B) onto the resultant polyether compound (A) in a specific ratio, wherein the graft component (B) includes N-vinylpyrrolidone (b1)

10 as an essential component and might further include a monoethylenically unsaturated monomer (b2), wherein when the monomer (b2) includes a carboxyl-group-containing monoethylenically unsaturated monomer (b2-1) including a monomer having a structure formable into a carboxylic acid (or salt) by hydrolysis, the resultant polymer is hydrolyzed such that not less than 50 mol % of all structural units as derived from the monomer (b2-1)

15 can have a carboxyl group. The resultant grafted polymer is used for the scale inhibitor and the detergent additive.





①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 100 36 713 A 1**

⑤ Int. Cl. 7:  
**C 08 F 283/00**

②1 Aktenzeichen: 100 36 713.5  
②2 Anmeldetag: 27. 7. 2000  
④3 Offenlegungstag: 17. 5. 2001

③0 Unionspriorität:  
11 218230 30. 07. 1999 JP  
⑦1 Anmelder:  
Nippon Shokubai Co. Ltd., Osaka, JP  
⑦4 Vertreter:  
Glawe, Delfs, Moll, Patentanwälte, 80538 München

⑦2 Erfinder:  
Takagi, Masahito, Ibaraki, Os., JP; Yamaguchi,  
Shigeru, Yao, Os., JP

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

⑤4 Pfropfpolymer, Verfahren zu seiner Herstellung sowie seine Verwendung

⑤7 Die Erfindung betrifft: ein neues Pfropfpolymer mit guter Hydrophilie, das eine ausgezeichnete Absorptionsfähigkeit und Dispergierbarkeit aufweist; ein Kesselsteingegenmittel sowie ein Waschmitteladditiv, wobei für beide dieses Pfropfpolymer verwendet wird. Das Pfropfpolymer wird mit einem Herstellverfahren erhalten, das die Schritte umfaßt: Polymerisation einer Alkylenoxidkomponente mit einem Ethylenoxidanteil von mindestens 50 mol-%, wobei eine Polyetherverbindung (A) mit einem zahlenmittelten Molekulargewicht von mindestens 200 erhalten wird; Pfropfpolymerisieren einer Pfropfkomponente (B) auf die Polyetherverbindung (A) in einem bestimmten Verhältnis, wobei die Pfropfkomponente (B) als wesentlichen Bestandteil N-Vinylpyrrolidon (b1) umfaßt und gegebenenfalls weiter ein monoethylenisch ungesättigtes Monomer (b2) umfassen kann, wobei in dem Fall, daß das Monomer (b2) ein carboxylgruppenhaltiges monoethylenisch ungesättigtes Monomer (b2-1) umfaßt, das ein Monomer mit einer Struktur umfaßt, die durch Hydrolyse in eine Carbonsäure (oder ihr Salz) überführt werden kann, das erhaltene Polymer in der Weise hydrolisiert wird, daß zumindest 50 mol-% aller von dem Monomeren (b2-1) abgeleitet n Struktureinheit n ine Carboxylgruppe aufweisen. Das so erhaltene Pfropfpolymer wird als Kesselsteingegenmittel und als Waschmitt ladditiv v rwend t.

DE 100 36 713 A 1

DE 100 36 713 A 1

Die Erfindung betrifft eine neues Pffropfpolymer, das als Kesselsteingegenmittel oder als Waschmitteladditiv verwendet werden kann.

Kesselsteingegenmittel verhindern die Ausbildung von Kesselstein, wie Calciumcarbonat, aus Wasser, indem sie Kristallkeime des Kesselsteins absorbieren und verteilen (Schwelleneffekt). Um eine solche Wirkung im Wasser entfalten zu können, ist es wichtig, daß das Kesselsteingegenmittel eine gute Hydrophilie aufweist, sowie die Fähigkeit, derartige Keime aufzunehmen und zu verteilen.

In den letzten Jahren wurden Waschmittel immer kompakter, und sie enthalten im Allgemeinen nicht nur Tenside, sondern auch synthetische Polymere, wie Acrylsäurepolymere und Acrylsäure/Maleinsäure-Copolymere als Waschmitteladditive. Gegenwärtig können solche herkömmlichen synthetischen Polymere die während des Waschens und des Spülens auftretende Migration von Farbstoffen von einem Kleidungsstück auf ein anderes Kleidungsstück nicht verhindern.

Als Kesselsteingegenmittel und Waschmitteladditive wurden bisher wegen ihrer Fähigkeit, Chelate ausbilden zu können sowie wegen ihrer guten Dispergierbarkeit meist Polymere, die durch Polymerisation ungesättigter Carbonsäuremonomere, wie Acrylsäure, erhalten wurden, oder Copolymere dieser Monomeren mit anderen Monomeren verwendet. Weiter wurden wegen ihrer guten Dispergierbarkeit und Löslichkeit Pffropfpolymere verwendet, die durch Pffropfpolymerisation von ungesättigten Carbonsäuremonomeren (z. B. Acrylsäure), Vinylacetat oder (Meth)acrylatester auf Polyetherverbindungen erhalten wurden.

Um die oben genannten Pffropfpolymere zu verbessern, wurde auch versucht, N-Vinylpyrrolidon zu pffropfpolymerisieren. So wird in der JP-A-260995/1988 von einem Pffropfpolymer berichtet, das als Mittel zur Vermeidung eines Vergrauens auf der Wäsche verwendet wird, und das erhalten wurde, indem in bestimmten Verhältnissen (b) N-Vinylpyrrolidon und (c) zumindest ein Vinylester, der aus einer gesättigten Monocarbonsäure mit 1-6 Kohlenstoffatomen und/oder einem Methyl- oder Ethylester von Acrylsäure oder Methacrylsäure erhalten wurde, auf ein (a) Poly(alkylenoxid) pffropfpolymerisiert wurde, das auf Ethylenoxid, Propylenoxid oder Butylenoxid zurückgeht. Das Pffropfpolymer zeigt jedoch nur eine geringe Hydrophilie, weil das Verhältnis von Poly(alkylenoxid) (a) (das die Basis des Pffropfpolymeren bildet) zu den PffropfkompONENTEN (b) und (c) gering ist, und weil nur bis zu 15 mol-% des gesamten Esters (c) hydrolysiert werden.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein neues Pffropfpolymer zur Verfügung zu stellen, das eine gute Hydrophilie aufweist sowie eine gute Absorptionsfähigkeit und Dispergierbarkeit; sowie ein Kesselsteingegenmittel und ein Waschmitteladditiv, welche beide die Verwendung dieses Pffropfpolymeren umfassen.

Die Erfinder haben ausführliche Untersuchungen durchgeführt, um die Aufgabe zu lösen. Als Ergebnis fanden sie, daß eine gute Hydrophilie erhalten bleibt und die Dispergierbarkeit und die Absorptionsfähigkeit verbessert wird, wenn eine Oxyethylenkette und eine Pyrrolidongruppe nebeneinander vorliegen und der Anteil der Oxyethylenkette, welche das Rückgrat des Pffropfpolymeren bildet, nicht geringer als eine bestimmte Menge gewählt wird.

Ein erfindungsgemäßes Pffropfpolymer ist das Produkt eines Verfahrens, mit dem Schritt der Pffropfpolymerisierung einer PffropfkompONENTE (B) auf eine Polyetherverbindung (A) in einem solchen Verhältnis, daß die PffropfkompONENTE (B) im Bereich von 0,1 bis 1, 2 Gewichtsteile pro 1 Ge-

wichtsteil der Polyetherverbindung (A) liegt, wobei die Polyetherverbindung (A) nach einem Verfahren erhalten wurde, das den Schritt umfaßt, in dem eine Alkylenoxidkomponente mit einem Ethylenoxidanteil von zumindest 50 mol-% polymerisiert wird, und ein zahlengemitteltes Molekulargewicht von mindestens 200 aufweist, und wobei weiter die PffropfkompONENTE (B) als wesentlichen Bestandteil N-Vinylpyrrolidon (b1) umfaßt und gegebenenfalls weiter ein monoethylenisch ungesättigtes Monomer (b2) umfassen kann, wobei das Monomer (b2) ein carboxylgruppenhaltiges monoethylenisch ungesättigtes Monomer (b2-1) und/oder ein kationisches monoethylenisch ungesättigtes Monomer (b2-2) umfaßt, wobei das Monomer (b2-1) ein Monomer sein kann, dessen Struktur durch Hydrolyse in eine Carbonsäure (oder ihr Salz) überführbar ist, wobei in dem Fall, daß das Monomer (b2-1) ein Monomer umfaßt, dessen Struktur durch Hydrolyse in eine Carbonsäure (oder ihr Salz) überführbar ist, mindestens 50 mol-% aller vom Monomer (b2-1) abgeleiteten Struktureinheiten eine Carboxylgruppe aufweisen, einschließlich solcher Carboxylgruppen, die durch Hydrolyse aus dem Monomeren mit der obigen Struktur erhältlich sind, wobei wenn durch Hydrolyse ein Carbonsäuresalz gebildet wird, dieses auch als Carboxylgruppe gezählt wird.

Das Herstellungsverfahren für das Pffropfpolymer umfaßt erfindungsgemäß die folgenden Schritte: Polymerisation einer Alkylenoxidkomponente mit einem Anteil an Ethylenoxid von zumindest 50 mol-% unter Erhalt einer Polyetherverbindung (A) mit einem zahlengemittelten Molekulargewicht von mindestens 200; sowie Pffropfpolymerisieren einer PffropfkompONENTE (B) auf die Polyetherverbindung (A) in einem Anteil, daß die PffropfkompONENTE (B) einen Anteil von 0,1-1,2 Gewichtsteile pro 1 Gewichtsteil der Polyetherverbindung (A) aufweist, wobei die PffropfkompONENTE (B) als wesentlichen Bestandteil N-Vinylpyrrolidon (b1) umfaßt und gegebenenfalls weiter ein monoethylenisch ungesättigtes Monomer (b2) umfassen kann, wobei das Monomer (b2) ein carboxylgruppenhaltiges, monoethylenisch ungesättigtes Monomer (b2-1) und/oder ein kationisches monoethylenisch ungesättigtes Monomer (b2-2) umfassen kann, und wobei das Monomer (b2-1) ein Monomer mit einer Struktur sein kann, die durch Hydrolyse in eine Carbonsäure (oder deren Salz) überführt werden kann,

wobei das Herstellungsverfahren in dem Fall, daß das Monomer (b2-1) ein Monomer enthält, dessen Struktur durch Hydrolyse in eine Carbonsäure (oder deren Salz) überführt werden kann, weiter den Schritt umfaßt, in dem das erhaltene Pffropfpolymer hydrolysiert wird, wobei der Hydrolyseschritt in der Weise ausgeführt wird, daß mindestens 50 mol-% aller Struktureinheiten, die sich aus dem Monomer (b2-1) ableiten, eine Carboxylgruppe aufweisen können, einschließlich von Carboxylgruppen, die durch Hydrolyse der Monomeren mit der oben genannten Struktur erhalten werden, unter der Bedingung, daß wenn bei der Hydrolyse Carbonsäuresalze gebildet werden, auch dieses Carbonsäuresalz als Carboxylgruppe gezählt wird.

Das erfindungsgemäße Kesselsteingegenmittel enthält erfindungsgemäß als wesentlichen Bestandteil das oben beschriebene Pffropfpolymer.

Das erfindungsgemäße Waschmitteladditiv enthält erfindungsgemäß als wesentlichen Bestandteil das oben beschriebene Pffropfpolymer.

Dieses und andere Aufgaben sowie die Vorteile der Erfindung werden in der folgenden detaillierten Beschreibung genauer erläutert.

Das erfindungsgemäße Pffropfpolymer wird durch ein Verfahren erhalten, das den Schritt umfaßt, in dem eine PffropfkompONENTE (B) auf eine Polyetherverbindung (A)



pfropfpolymerisiert wird, wobei die Polyetherverbindung (A) mit einem Verfahren erhalten wurde, das den Schritt umfaßt, in dem eine Ethylenoxid enthaltende Alkylenoxidkomponente polymerisiert wird.

Für die vorliegende Erfindung ist es wesentlich, daß die Pfropfpolymerisation bei einem solchen Verhältnis ausgeführt wird, das die Pfropfkompone (B) einen Anteil im Bereich von 0,1 1,2 Gewichtsteile pro 1 Gewichtsteil der Polyetherverbindung (A) aufweist. Ist der Anteil der Pfropfkompone (B) geringer als 0,1 Gewichtsteile pro 1 Gewichtsteil der Polyetherverbindung (A), ist die Menge an N-Vinylpyrrolidon (b1), die als wesentliche Komponente in der Pfropfkompone (B) enthalten ist, zu gering, weshalb die Absorptionseigenschaften der Pyrrolidongruppe nicht genügend wirksam zur Geltung gelangen können. Ist der Anteil der Pfropfkompone (B) dagegen höher als 1,2 Gewichtsteile pro 1 Gewichtsteil der Polyetherverbindung (A), ist der Anteil der Polyetherverbindung (A) zu gering, so daß die Dispergierbarkeit und die Hydrophilie der Oxyethylenkette nicht genügend zur Geltung gelangt, und weiter, die Anzahl der Stellen, die für ein Aufpfropfen zur Verfügung stehen, zu gering, so daß die Pfropfpolymerisation selbst nur schwierig durchgeführt werden kann. Enthält die unten beschriebene Pfropfkompone (B) ferner ein monoethylenisch ungesättigtes Monomer (b2) neben dem N-Vinylpyrrolidon (b1), werden die gesamten Gewichtsteile des N-Vinylpyrrolidons (b1) und des monoethylenisch ungesättigten Monomeren (b2) als die Gewichtsteile der Pfropfkompone (B) gezählt.

Die Polyetherverbindung (A), wie sie für die vorliegende Erfindung verwendet wird, wird durch ein Verfahren erhalten, das den Schritt einer Polymerisation einer Alkylenoxidkomponente umfaßt, die als wesentlichen Bestandteil Ethylenoxid enthält, sowie gegebenenfalls auch ein weiteres Alkylenoxid enthält, wobei die Alkylenoxidkomponente einen Ethylenoxidgehalt von mindestens 50 mol-%, vorzugsweise mindestens 70 mol-% umfaßt. Ist der Ethylenoxidgehalt geringer als 50 mol-%, ist die Hydrophilie des Pfropfpolymeren so gering, daß keine zufriedenstellende Dispergierbarkeit erhalten werden kann.

Das oben erwähnte weitere Alkylenoxid, das gegebenenfalls weiter in der Alkylenoxidkomponente enthalten sein kann, unterliegt keinen besonderen Beschränkungen, sofern sie ein Ether ist, die mit Ethylenoxid copolymerisierbar ist. Bestimmte Beispiele sind Propylenoxid, Styroloxid, Epichlorhydrin, Allylglycidylether, sowie Phenylglycidylether. Diese Alkylenoxide können allein oder im Gemisch miteinander verwendet werden.

Die Polyetherverbindung (A), wie sie für die Erfindung verwendet wird, weist ein zahlengemitteltes Molekulargewicht von zumindest 200 auf. Die obere Grenze des zahlengemittelten Molekulargewichts der Polyetherverbindung (A) unterliegt keinen besonderen Beschränkungen, beträgt aber vorzugsweise 100.000. Sofern das zahlengemittelte Molekulargewicht der Polyetherverbindung (A) geringer als 200 ist, kann das Molekulargewicht des erhaltenen Pfropfpolymeren so gering sein, daß die Dispergierbarkeit nicht ausreichend deutlich zur Geltung gelangt. Ist das zahlengemittelte Molekulargewicht der Polyetherverbindung (A) andererseits höher als 100.000, besteht der Nachteil darin, daß die Viskosität dazu neigt, so stark anzusteigen, daß die Polyetherverbindung (A) während der Durchführung der Pfropfpolymerisation schwierig zu handhaben ist.

Das N-Vinylpyrrolidon (b1) ist für die Pfropfkompone unentbehrlich. Ist in dem Pfropfpolymeren die Pyrrolidongruppe enthalten, wird eine sehr gute Dispergierbarkeit und ein sehr gutes Absorptionsvermögen erreicht. Wird das erhaltene Pfropfpolymer als Kesselsteingegenmittel verwen-

det, kann das Auftreten von Kesselstein wirksam vermieden werden, wird das Pfropfpolymer als Waschmitteladditiv verwendet, können die von der Faser in das Wasser ausgespülten Farbstoffe absorbiert und verteilt werden, um so zu vermeiden, daß die Farbstoffe auf andere Fasern wandern.

Die für die Erfindung verwendete Pfropfkompone (B) kann neben dem N-Vinylpyrrolidon (b1) das monoethylenisch ungesättigte Monomer (b2) enthalten, da durch die Anwesenheit des monoethylenisch ungesättigten Monomeren (b2) im Pfropfpolymeren eine bessere Dispergierbarkeit erreicht werden kann. Vorzugsweise enthält das monoethylenisch ungesättigte Monomer (b2) ein carboxylgruppenhaltiges monoethylenisch ungesättigtes Monomer (b2-1) und/oder ein kationisches monoethylenisch ungesättigtes Monomer (b2-2), wobei das Monomer (b2-1) ein Monomer sein kann, dessen Struktur durch Hydrolyse in eine Carbonsäure (oder ihr Salz) überführt werden kann. Diese monoethylenisch ungesättigten Monomeren (b2) können entweder allein oder in Kombination miteinander verwendet werden.

Enthält die Pfropfkompone (B) ferner das monoethylenisch ungesättigte Monomer (b2), wird das Gewichtsverhältnis zwischen dem N-Vinylpyrrolidon (b1) und dem monoethylenisch ungesättigten Monomeren (b2) so gewählt, daß das monoethylenisch ungesättigte Monomer (b2) vorzugsweise einen Anteil im Bereich von 0-5 Gewichtsteilen, insbesondere im Bereich von 0-3 Gewichtsteilen, bezogen auf 1 Gewichtsteil des N-Vinylpyrrolidons (b1) aufweist. Ist der Anteil des monoethylenisch ungesättigten Monomeren (b2) größer als dieser Bereich, entsteht als Nachteil, daß der Gehalt an N-Vinylpyrrolidon (b1) so gering wird, daß die Absorptionswirkung der Pyrrolidongruppe nicht ausreichend zur Wirkung gelangt.

Bestimmte Beispiele für das oben beschriebene carboxylgruppenhaltige monoethylenisch ungesättigte Monomer (b2-1) umfassen Acrylsäure, Methylacrylat, Ethylacrylat, Butylacrylat, Methacrylsäure, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Butylmethacrylat, Maleinsäure, Dimethylmaleat, Diethylmaleat, Dibutylmaleat, Maleinsäureanhydrid, Fumarsäure, Dimethylfumarat, Diethylfumarat, sowie Dibutylfumarat. Von diesen sind Acrylsäure und ihre Ester, Maleinsäure sowie Maleinsäureanhydrid besonders bevorzugt. Diese können entweder allein oder in Kombination miteinander verwendet werden.

Enthält das oben beschriebene, carboxylgruppenhaltige monoethylenisch ungesättigte Monomer (b2-1) Monomere mit einer Struktur, die durch Hydrolyse in eine Carbonsäure (oder deren Salz) überführt werden kann, müssen zumindest 50 mol-% aller aus dem Monomeren (b2-1) abgeleiteten Struktureinheiten eine Carboxylgruppe aufweisen, einschließlich solcher Carboxylgruppen, die durch Hydrolyse der Monomeren mit der oben beschriebenen Struktur erhalten werden, unter der Bedingung, das bei den Carboxylgruppen, die durch Hydrolyse der Monomeren mit der oben beschriebenen Struktur erhalten werden, das bei dieser Hydrolyse gebildete Carbonsäuresalz ebenfalls als Carboxylgruppe gezählt wird. Vorzugsweise weisen zumindest 60 mol-% der von dem Monomer (b2-1) abgeleiteten Struktureinheiten, insbesondere bevorzugt alle diese Struktureinheiten, eine Carboxylgruppe auf. Weisen mindestens 50 mol-% aller von dem carboxylgruppenhaltigen monoethylenisch ungesättigten Monomeren (b2-1) abgeleiteten Struktureinheiten eine Carboxylgruppe auf, erhält das Pfropfpolymer eine ausgezeichnete Hydrophilie. Wird ein Monomer (x), das eine Carboxylgruppe aufweist, zusammen mit dem Monomer (y), das eine Struktur aufweist, die durch Hydrolyse in eine Carbonsäure (oder deren Salz) überführt werden kann (z. B. einen Ester), gemeinsam als das carboxylgruppenhaltige monoethylenisch ungesättigte

Monomer (b2-1) verwendet, muß die Hydrolyse des Monomer (y) (z. B. ein Ester) nicht durchgeführt werden, wenn der Anteil des Monomeren (x) mit einer Carboxylgruppe wenigstens 50 mol-% beträgt.

Die Umwandlung in die Carbonsäure (oder ihr Salz) durch die oben beschriebene Hydrolyse kann zum Beispiel durch alkalische Hydrolyse in Wasser durchgeführt werden. Vorzugsweise wird unter Ausbildung einer wäßrigen Lösung oder einer Aufschlämmung Wasser zum Polymer gegeben (das aus der unten beschriebenen Pfropfpolymerisation erhalten wurde), und anschließend Alkali zugegeben und die erhaltene Mischung gegebenenfalls erhitzt. Das Alkali ist in keiner besonderen Weise beschränkt, Natriumhydroxid ist jedoch bevorzugt. Der bei der Hydrolyse gebildete Alkohol kann als solcher belassen werden oder auch durch Erwärmen oder im Vakuum entfernt werden. Weiter kann die Carbonsäure (oder ihr Salz) nach der Umwandlung durch Hydrolyse entweder als Carbonsäure oder als Salz der Carbonsäure vorliegen.

Das kationische monoethylenisch ungesättigte Monomer (b2-2) unterliegt keinen besonderen Beschränkungen, bestimmte Beispiele umfassen N-Vinylimidazol, 2-Vinylpyridin, sowie 4-Vinylpyridin. Weiter kann das kationische monoethylenisch ungesättigte Monomer (b2-2) ein Produkt aus einem Verfahren sein, das einen Schritt umfaßt, in dem die Aminogruppe dieser Verbindungen mit einem herkömmlichen Quaternisierungsreagenz quaternisiert wird, wie Methylchlorid, Dimethylsulfat, Diethylsulfat, sowie Benzylchlorid. Die Quaternisierung kann auch nach der Polymerisation durchgeführt werden.

Während des Verfahrens zur Herstellung des Pfropfpolymeren wird zuerst die Alkylenoxidkomponente, die Ethylenoxid enthält, polymerisiert um die Polyetherverbindung (A) zu erhalten, und dann die oben beschriebene Pfropfkompone (B) auf die Polyetherverbindung (A) in Gegenwart eines Polymerisationsinitiators pfropfpolymerisiert.

Die oben beschriebene Polyetherverbindung (A) kann z. B. mit einem Verfahren erhalten werden, das einen Schritt umfaßt, in dem die oben beschriebene Alkylenoxidverbindung, die Ethylenoxid als wesentlichen Bestandteil umfaßt, nach bekannten Verfahren in Gegenwart einer reaktiven Verbindung, die den Ort der Initiierung der Polymerisation bildet, polymerisiert wird.

Die oben beschriebene reaktive Verbindung, welche für die Herstellung der Polyetherverbindung (A) verwendet wird, unterliegt keinen besonderen Beschränkungen, sofern die Verbindung einen Ort für die Initiierung der Polymerisation des cyclischen Ethers bilden kann. Bestimmte Beispiele sind Wasser, Alkohole, Halogenwasserstoffe, Ammoniak, Amine, Hydroxylamine, sowie Carbonsäuren. Unter diesen sind Wasser, Alkohole und Amine besonders bevorzugt. Bevorzugte Beispiele für Alkohole umfassen primäre Alkohole mit 1-22 Kohlenstoffatomen, wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, sowie n-Butanol; aromatische Alkohole, wie Phenol, Isopropylphenol, Octylphenol, tert-Butylphenol, Nonylphenol, sowie Naphthol; sekundäre Alkohole mit 3-18 Kohlenstoffatomen, wie Isopropanol, und Alkohole, die mit einem Verfahren erhalten werden, das einen Schritt der Oxidation von n-Paraffinen umfaßt; tertiäre Alkohole, wie tert-Butanol; Dirole, wie Ethylenglycol, Diethylenglycol, Propandiol, Butandiol, sowie Propylenglycol; Triole, wie Glycerin und Trimethylolpropan; sowie Polyole, wie Sorbitol. Weiter umfassen Beispiele für Amine Ethylendiamin und Polyethylenimin. Diese beispielhaften Verbindungen, die als reaktive Verbindungen verwendet werden, können jeweils entweder allein oder in Kombination miteinander verwendet werden.

Das Polymerisationsverfahren zur Herstellung der Poly-

etherverbindung (A) unterliegt keinen besonderen Beschränkungen, es kann jedoch geeignet unter den folgenden ausgewählt werden: 1.) anionische Polymerisation unter Verwendung basischer Katalysatoren, wie starkem Alkali (z. B. Hydroxide und Alkoholate von Alkalimetallen) oder Alkylaminen; 2.) kationische Polymerisation unter Verwendung von Katalysatoren wie Metallhalogeniden, Halbmetallhalogeniden, Mineralsäuren, sowie Essigsäure; und 3.) Koordinationspolymerisation unter Verwendung von Kombinationen von Metallalkoxiden (z. B. von Aluminium, Eisen, Zink), Erdalkaliverbindungen, sowie Lewisäuren.

Die Polyetherverbindung (A) kann entweder ein Polyether sein, der direkt mit einem Verfahren erhalten wird, das einen Schritt umfaßt, in dem die oben erwähnte Alkylenoxidverbindung mit dem oben erwähnten Polymerisationsverfahren polymerisiert wird, oder ein Derivat des Polyethers. Beispiele derartiger Derivate sind vernetzte Produkte, die mit einem Verfahren erhalten werden, das einen Schritt umfaßt, in dem der Polyether mit einem Vernetzungsreagenz reagieren kann, das eine Vielzahl von Gruppen aufweist, wie Carboxylgruppen, Isocyanatgruppen, Aminogruppen sowie Halogengruppen.

Der für die Pfropfpolymerisation verwendete Polymerisationsinitiator ist in keiner besonderen Weise beschränkt, organische Peroxide sind jedoch bevorzugt. Beispiele für bestimmte organische Peroxide umfassen: Ketonperoxide, wie Methylethylketonperoxid, Cyclohexanonperoxid, 3,3,5-Trimethylcyclohexanonperoxid, Methylcyclohexanonperoxid, Methylacetoacetatperoxid, sowie Acetylacetonperoxid; Hydroperoxide, wie tert.-Butylhydroperoxid, Cumenhydroperoxid, Diisopropylbenzylhydroperoxid, 2,5-Dimethylhexan-2,5-dihydroperoxid, 1,1,3,3-Tetramethylbutylhydroperoxid, sowie 2-(4-Methylcyclohexyl)propanhydroperoxid; Dialkylperoxide, wie Ditert.-butylperoxid, tert.-Butylcumylperoxid, Dicumylperoxid,  $\alpha,\alpha'$ -Bis(tert.-butylperoxy)-p-diisopropylbenzol,  $\alpha,\alpha'$ -Bis(tert.-butylperoxy)-p-isopropylhexin, 2,5-Dimethyl-2,5-di(tert.-butylperoxy)hexan, sowie 2,5-Dimethyl-2,5-di(tert.-butylperoxy)hexin-3; Peroxyester, wie tert.-Butylperoxyacetat, tert.-Butylperoxy-laurat, tert.-Butylperoxybenzoat, Di-tert.-butylperoxyisophthalat, 2,5-Dimethyl-2,5-di(benzoylperoxy)hexan, tert.-Butylperoxyisopropylcarbonat, tert.-Butylperoxyisobutyrat, tert.-Butylperoxypivalat, tert.-Butylperoxyneodecanoat, Cumylperoxyneodecanoat, tert.-Butylperoxy-2-ethylhexanoat, tert.-Butylperoxy-3,5,5-trimethylcyclohexanoat, tert.-Butylperoxybenzoat, tert.-Butylperoxymaleat, Cumylperoxyoctoat, tert.-Hexylperoxypivalat, tert.-Hexylperoxyneohexanoat, sowie Cumylperoxyneohexanoat; Peroxyketale, wie n-Butyl-4,4-bis(tert.-butylperoxy)valerat, 2,2-Bis(tert.-butylperoxy)butan, 1,1-Bis(tert.-butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexan, 1,1-Bis(tert.-butylperoxy)cyclohexan, sowie 2,2-Bis(tert.-butylperoxy)octan; Diacylperoxide, wie Acetylperoxid, Isobutyrylperoxid, Octanoylperoxid, Decanoylperoxid, Lauroylperoxid, 3,3,5-Trimethylcyclohexanoylperoxid, Bernsteinsäureperoxid, Benzoylperoxid, 2,4-Dichlorbenzoylperoxid, sowie m-Tolylperoxid; Peroxydicarbonate, wie Diisopropylperoxydicarbonat, Di-2-ethylhexylperoxydicarbonat, Di-n-propylperoxydicarbonat, Bis-(4-tert.-butylcyclohexyl)peroxydicarbonat, Dimethylstyrylperoxydicarbonat, Dimethoxyisopropylperoxydicarbonat, Di(3-methyl-3-methoxybutyl)peroxydicarbonat, sowie Diallylperoxydicarbonat; sowie weitere organische Peroxide, wie Acetylcyclohexylsulfonyleperoxid und tert.-Butylperoxyallylcarbonat. Diese beispielhaften Verbindungen, die als Polymerisationsinitiator verwendet werden können, können jeweils entweder allein oder in Kombination miteinander verwendet werden.

Die Menge des Polymerisationsinitiators unterliegt an

sich keinen Beschränkungen, bevorzugt liegt sie im Bereich von 0,1–30 Gew.-%, insbesondere 0,5–20 Gew.-%, bezogen auf die Pffropfkomponente (B). Werden weniger als 0,1 Gew.-% Polymerisationsinitiator verwendet, ist der aufgepfropfte Anteil auf der Polyetherverbindung (A) im allgemeinen gering.

Wird mehr als 30 Gew.-% Polymerisationsinitiator verwendet, führt dies z. B. zu wirtschaftlichen Nachteilen, da bei einer Verwendung der oben beispielhaft angeführten organischen Peroxide die organischen Peroxide teuer sind.

Das Verfahren, mit dem der Polymerisationsinitiator zugegeben wird, ist an sich keinen Beschränkungen unterworfen. Der Polymerisationsinitiator kann vor dem Schritt der Pffropfpolymerisation zuerst zur Polyetherverbindung (A) und/oder jeder Pffropfkomponente (B) gegeben werden, er kann jedoch auch gleichzeitig mit der Zugabe jeder Pffropfkomponente (B) während des Schrittes der Pffropfpolymerisation zugegeben werden. Das zuletzt genannte Verfahren ist bevorzugt, d. h. das Verfahren, bei dem der Polymerisationsinitiator gleichzeitig mit der Zugabe jeder Pffropfkomponente (B) während der Pffropfpolymerisierung zugegeben wird.

Das für die Pffropfpolymerisation verwendbare Lösungsmittel ist an sich keinen Beschränkungen unterworfen. Bevorzugt ist jedoch ein Lösungsmittel, bei dem die Konstante der Kettenübertragung des rohen Monomeren so gering wie möglich ist. Bestimmte Beispiele für derartige Lösungsmittel umfassen: Alkohole, wie Isobutanol, n-Butanol, tert.-Butanol, Ethylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Propylenglycol, Ethylenglycolmonoalkylether, sowie Propylenglycolmonoalkylether; Diether wie Ethylenglycoldialkylether und Propylenglycoldialkylether; sowie Verbindungen der Essigsäure, wie Ethylacetat, Butylacetat, Essigsäureester von Ethylenglycolmonoalkylethern, sowie Essigsäureester von Propylenglycolmonoalkylethern. Diese beispielhaften Verbindungen können jeweils allein oder in Kombination miteinander verwendet werden. Beispiele für Alkylgruppen in den oben aufgeführten Alkoholen und Diethern sind Methyl, Ethyl, Propyl und Butyl.

Die Menge an Lösungsmittel, die für die Pffropfpolymerisation verwendet wird, ist an sich keinen Beschränkungen unterworfen, bevorzugt beträgt sie nicht mehr als 20 Gew.-% des gesamten Reaktionssystems und besonders bevorzugt wird im wesentlichen kein Lösungsmittel verwendet. Ist die Lösungsmittelmenge größer als 20 Gew.-% des gesamten Reaktionssystems, entsteht der Nachteil, daß der Pffropfanteil jeder Pffropfkomponente (B) klein sein kann.

Die Reaktionstemperatur während der Pffropfpolymerisation ist an sich in keiner Weise beschränkt, bevorzugt beträgt sie nicht weniger als 80°C, insbesondere bevorzugt ist sie im Bereich von 90–160°C gewählt. Beträgt die Reaktionstemperatur weniger als 80°C, läßt sich die Pffropfpolymerisierung so schwierig durchführen, daß der auf die Polyetherverbindung (A) aufgepfropfte Anteil gering ist. Beträgt die Reaktionstemperatur mehr als 160°C, entsteht der Nachteil, daß die Polyetherverbindung (A) und das gepfropfte Polymer pyrolyisieren können.

Das erfindungsgemäße Pffropfpolymer weist eine gute Hydrophilie auf und zeigt eine sehr gute Absorption und Dispergierbarkeit auf, weshalb das gepfropfte Polymer z. B. bevorzugt für die folgenden Bereiche verwendet wird: Kesselsteingegenmittel, Waschmitteladditive, Hilfsstoffe bei der Textilfärbung, Verdicker, Dispergiermittel, Bindemittel und Feuchtigkeitsagentien für Kosmetik und Toilettenartikel, Beschichtungsmittel und Bindemittel für Papier, Dispergiermittel für Pigmente, sowie für Klebstoffe.

Das erfindungsgemäße Kesselsteingegenmittel umfaßt das erfindungsgemäße Pffropfpolymer als wesentlichen Be-

standteil. Das Kesselsteingegenmittel kann wirksam die Bildung von Kesselstein verhindern, da die Pyrrolidongruppe und die Oxyethylenkette im Pffropfpolymeren die anorganischen Partikel, die wenig in Wasser löslich sind, wie Calciumcarbonat, fein verteilen.

Das erfindungsgemäße Kesselsteingegenmittel weist eine Absorption von gewöhnlich nicht weniger als 0,25, vorzugsweise nicht weniger als 0,3, besonders bevorzugt nicht weniger als 0,4, insbesondere bevorzugt nicht weniger als 0,5 auf, gemessen mit dem unten erläuterten Dispergierbarkeitstest für Kesselstein. Bei diesem Dispergierbarkeitstest für Kesselstein bedeutet ein größerer numerischer Wert der Absorption eine geringere Trübung und damit eine bessere Dispergierbarkeit des Kesselsteins.

(Dispergierbarkeitstest für Kesselstein): Eine Menge von 1 g Talk mit einer Formel  $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$  wird in ein mit einem Hahn versehenes kolorimetrisches Röhrchen (Innendurchmesser 2,5 cm, Inhalt 100 ml) gegeben und 100 ml einer wäßrigen Lösung zugegeben, wobei die wäßrige Lösung in der Weise hergestellt wird, daß die Konzentration des Pffropfpolymeren 50 ppm beträgt ("ppm" bezieht sich hierbei auf Gewicht) und die Konzentration von Ca 200 ppm beträgt (berechnet als  $CaCO_3$ , zugegeben als  $CaCl_2$ ). Anschließend wird das kolorimetrische Röhrchen jeweils 100 Mal auf und ab geschüttelt und dann für 3 Stunden stehen gelassen. Dann wird mit einer Pipette 1 ml der Testlösung aus einem Abschnitt in Höhe von 15 cm oberhalb des Bodens des kolorimetrischen Röhrchens entnommen, um die Absorption der Testlösung mit einem Spektrometer bei einer Wellenlänge von 380 nm und einer Zellenlänge von 10 × 10 mm zu vermessen.

Das erfindungsgemäße Kesselsteingegenmittel kann neben dem Pffropfpolymer noch andere Komponenten umfassen. Beispiele für solchen anderen Komponenten sind Phosphorsäureverbindungen wie polymerisierte Phosphatsalze, Phosphonatsalze, und Phosphonocarbonsäuren; Salze von Metallen wie Zink, Fungizide wie Chlor, Hypochloritsalze, sowie Hydrazin. Diese beispielhaften Komponenten können jeweils allein oder in Kombination miteinander verwendet werden. Weiter sind die Mischungsverhältnisse dieser Komponenten nicht in bestimmter Weise beschränkt, sondern werden jeweils geeignet ausgewählt. Mit anderen Worten ist es für das erfindungsgemäße Kesselsteingegenmittel ausreichend, wenn zumindest das vorher beschriebene Pffropfpolymer enthalten ist. Der Gehalt an gepfropftem Polymer im Kesselsteingegenmittel ist keinen besonderen Beschränkungen unterworfen, bevorzugt ist jedoch der Bereich von 0,1–100 Gew.-%, insbesondere bevorzugt 1–100 Gew.-%.

Das erfindungsgemäße Kesselsteingegenmittel kann Kesselstein verhindern und entfernen, wie Magnesiumsilikat, Calciumcarbonat, Calciumphosphat, Zinkhydroxid, Zinkphosphat, Bariumsulfat, Calciumsulfat, Magnesiumhydroxid, Siliciumdioxid und Eisen, und zeigt insbesondere bei Siliziumdioxidkesselstein eine gute Dispergierbarkeit.

Das erfindungsgemäße Kesselsteingegenmittel kann als Ganzes dem Wassersystemen beigegeben werden, wie Kühlwassersystemen, Kochwassersystemen, Systeme für das Prozesswasser für die Stahlproduktion, Seewasserentsalzungsanlagen, Ölzuführungen, sowie Zellstoffkochern und Verdampfern für Schwarzwasser aus der Papierherstellung. Umfaßt das erfindungsgemäße Kesselsteingegenmittel neben dem erfindungsgemäßen Pffropfpolymeren noch weitere Komponenten, können das Pffropfpolymer und die anderen Komponenten unabhängig voneinander zugegeben werden.

Das erfindungsgemäße Kesselsteingegenmittel wird in einer Menge dem Wassersystem zugegeben, daß die Konzentration des oben beschriebenen Pffropfpolymeren (welches

das Kesselsteingegenmittel umfaßt) im betreffenden Wassersystem in einen Bereich von gewöhnlich 0,1–100 ppm, vorzugsweise 0,5–50 ppm anfallen kann.

Das erfindungsgemäße Kesselsteingegenmittel kann zusammen mit herkömmlichen Kesselsteingegenmitteln verwendet werden, wobei Beispiele dafür umfassen: Acrylsäurepolymere, Maleinsäurepolymere; Copolymere von Acrylsäure mit monoethylenisch ungesättigten Sulfonsäurekomponenten, wie 2-Hydroxy-3-allyloxypropansulfonsäure und 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure; sowie Copolymere von Acrylsäure mit monoethylenisch ungesättigten Verbindungen, welche eine Hydroxygruppe aufweisen, wie 2-Hydroxyethylmethacrylat.

Das erfindungsgemäße Waschmitteladditiv enthält als wesentlichen Bestandteil das oben beschriebene erfindungsgemäße Pfropfpolymer. Die Oxyethylenkette und die Pyrrolidongruppe des Pfropfpolymeren absorbiert und verteilt Farbstoffe, wenn diese während der Wäsche von den Fasern in das Wasser herausgelöst werden, weshalb das erfindungsgemäße Waschmitteladditiv wirksam verhindern kann, daß die Farbstoffe auf andere Fasern wandern. In einer bevorzugten Ausführungsform ist das erfindungsgemäße Waschmitteladditiv ein Inhibitor der Migration von Farbstoffen.

Das erfindungsgemäße Waschmitteladditiv zeigt eine inhibierende Wirkung auf die Migration von Farbstoffen von gewöhnlich mindestens 25%, vorzugsweise mindestens 30%, insbesondere bevorzugt mindestens 40%, wobei dies mit dem weiter unten beschriebenen Verfahren gemessen wird. Das erfindungsgemäße Waschmitteladditiv kann eine inhibierende Wirkung auf die Migration von Farbstoffen von mindestens 25% zur Verfügung stellen, und kann daher wirksam die Migration von Farbstoffen verhindern.

#### Inhibierende Wirkung auf die Migration von Farbstoffen

Zunächst wurde eine Waschmittelzusammensetzung hergestellt, die 20 Gew.-% Natriumdodecylsulfat, 15 Gew.-% Polyoxyethylenlaurylether, 8 Gew.-% Natriumpolyoxyethylenlaurylsulfat, 7 Gew.-% Ethanol sowie 50 Gew.-% Wasser enthält. Anschließend wurden in einem 500 ml Becher mit Wasser der Härte 3° DH, das Calcium/Magnesium = 3/1 (mol) enthielt, 500 ml einer Waschlösung hergestellt, die 0,1 Gew.-% der oben beschriebenen Waschmittelzusammensetzung enthielt (Tensidgehalt 430 ppm), 0,4 ppm Evans Blau (hergestellt von Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) als Farbstoff, sowie 10 ppm des Pfropfpolymeren. Dann wurden zwei quadratische Stücke Baumwollstoff (Originalstoff) mit einer Kantenlänge von 5 cm hergestellt und in die Waschlösung eingetaucht um den Baumwollstoff zu waschen, indem für 15 Minuten mit einem Magnetrührer gerührt wurde. Als Nächstes wurde die Waschlösung durch das gleiche Wasser, wie oben beschrieben, ersetzt, um den Baumwollstoff zu Spülen, wozu wie oben beschrieben, für 15 Minuten mit einem Magnetrührer gerührt wurde. Der gespülte Baumwollstoff wurde getrocknet und als Teststoff verwendet. Weiter wurde in der gleichen Weise wie oben beschrieben eine Waschlösung hergestellt, mit dem Unterschied, daß kein Pfropfpolymer zugegeben wurde, und zwei Stücke aus Baumwollstoff mit dieser Waschlösung gewaschen und anschließend in der gleichen Weise wie oben beschrieben gespült und getrocknet, und der so erhaltene Baumwollstoff als Blindstoff verwendet. Dann wurde das Reflexionsvermögen von jeweils zwei Stücken des Teststoffs, des Originalstoffs und des Blindstoffs mit einem kolorimetrischen Farbdifferenzmeter vermessen, um jeweils den Mittelwert der beiden Stücke als Y-Wert zu bestimmen und die Inhibierung der Farbstoffmigration aus den erhaltenen Y-Werten mit Hilfe der folgenden Gleichung zu bestimmen:

men:

$$\text{Inhibierung der Farbstoffmigration (\%)} = \frac{(\text{Y-Wert des Teststoffs} - \text{Y-Wert des Blindstoffs})}{(\text{Y-Wert des Originalstoffs} - \text{Y-Wert des Blindstoffs})} \times 100$$

Das erfindungsgemäße Waschmitteladditiv wird wie pulverförmige oder flüssige Waschmittel und Weichspüler bei der Anwendung im Haushalt oder Waschmittel und Mittel zur Behandlung der Fasern bei einer industriellen Anwendung verwendet, um die inhibierende Wirkung auf die Migration der Farbstoffe zu nutzen. Die für diesen Zweck zugegebene Menge an Waschmitteladditiv ist an sich keinen Beschränkungen unterworfen, wird aber wie bei pulverförmigen oder flüssigen Waschmitteln und Weichspülern für die Anwendung im Haushalt oder bei Waschmitteln und Mitteln zur Behandlung der Fasern für die industriellen Anwendung im Bereich von 0,05–20 Gew.-%, vorzugsweise 0,1–10 Gew.-% gewählt. Insbesondere wenn das Waschmitteladditiv zu dem Waschmittel gegeben wird, wird die Menge des Waschmitteladditivs so gewählt, daß die Menge des Pfropfpolymeren im Bereich von 0,1–5 Gew.-% des Tensids liegt. Weiter ist die Zusammensetzung oder die Form des Waschmittels, zu dem das Waschmitteladditiv gegeben wird, in keiner Weise beschränkt. Das erfindungsgemäße Waschmitteladditiv kann beispielsweise mit Waschmitteln verwendet werden, die anionische Tenside enthalten, nicht-ionische Tenside, oder Mischungen von diesen, und weiter kann die Form des Waschmittels pulverförmig oder flüssig sein.

Weiter kann das pulverförmige oder flüssige Waschmittel und der Weichspüler für die Anwendung im Haushalt oder das Waschmittel und das Mittel zur Behandlung der Fasern für die industriellen Anwendung, zu dem das erfindungsgemäße Waschmitteladditiv gegeben wird, Acrylsäurepolymere und/oder Acrylsäure/Maleinsäure-Copolymere enthalten, die oft als Waschmitteladditive verwendet werden.

#### Wirkungen und Vorteile der Erfindung

Durch die vorliegende Erfindung wird ein neues Pfropfpolymer zur Verfügung gestellt, das eine gute Hydrophilie aufweist und eine sehr gute Absorptionsfähigkeit und Dispergierbarkeit besitzt.

Weiter wird durch die vorliegende Erfindung ein Kesselsteingegenmittel zur Verfügung gestellt, das eine sehr gute Dispergierbarkeit aufweist, sowie ein Waschmitteladditiv, das eine ausgezeichnete inhibierende Wirkung auf die Migration von Farbstoffen zeigt.

Im Weiteren wird die Erfindung anhand von Beispielen bevorzugter Ausführungsformen und durch Vergleich mit nicht erfindungsgemäßen Vergleichsbeispielen genauer erläutert. Die Erfindung ist jedoch nicht auf die unten beschriebenen Beispiele beschränkt.

Die Pfropfpolymeren, die Vergleichspfropfpolymeren sowie die Vergleichspolymeren, die nach den weiter unten beschriebenen Beispielen und Vergleichsbeispielen erhalten wurden, wurden einem Test auf die Dispergierbarkeit von Kesselstein (sofern sie als Kesselsteingegenmittel verwendet wurden) sowie einer Bewertung der inhibierenden Wirkung auf die Migration von Farbstoffen (sofern sie als Inhibitoren für die Farbstoffmigration verwendet wurden) nach den folgenden Verfahren unterworfen:

#### Test auf Dispergierbarkeit von Kesselstein

Die Dispergierbarkeit von Talk mit der Formel  $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ , was einer typischen Zusammensetzung

eines silicahaltigen Kesselsteins in Kühlwassersystemen entspricht, wurde auf die folgende Weise bewertet:

1 g Talk (hergestellt von Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) wurde in ein mit einem Hahn versehenes kolorimetrisches Röhrchen gegeben (Innendurchmesser: 2,5 cm, Inhalt 100 ml) und 100 ml einer wäßrigen Lösung zugegeben, die so hergestellt worden war, daß die Konzentration des Pfropfpolymeren 50 ppm betrug und die Konzentration von Ca 200 ppm (berechnet als  $\text{CaCO}_3$ , zugegeben als  $\text{CaCl}_2$ ). Anschließend wurde das kolorimetrische Röhrchen jeweils 100 Mal auf und ab geschüttelt und dann für 3 Stunden stehen gelassen. Dann wurde aus einem Abschnitt, der 15 cm oberhalb des Bodens des kolorimetrischen Röhrchens lag, 1 ml einer Probe mit einer Pipette entnommen. Die Trübung dieser Probe wurde durch Messung der Absorption der Probe in einem Spektrophotometer (UV-1200, Shimadzu Corporation) bei einer Wellenlänge von 380 nm und einer Zellengröße von  $10 \times 10$  mm bestimmt. Ein höherer numerischer Wert der Absorption bedeutet eine bessere Dispergierbarkeit des Kesselsteins.

#### Inhibierung der Farbstoffmigration

Zunächst wurde eine Waschmittelzusammensetzung hergestellt, die 20 Gew.-% Natriumdodecylsulfat, 15 Gew.-% Polyoxyethylenlaurylether, 8 Gew.-% Natriumpolyoxyethylenlaurylsulfat, 7 Gew.-% Ethanol und 50 Gew.-% Wasser enthielt.

Anschließend wurden in einem 500 ml Becher mit Wasser der Härte 3° DH, das Calcium/Magnesium = 3/1 (mol) enthielt, 500 ml einer Waschlösung hergestellt, die 0,1 Gew.-% der oben beschriebenen Waschmittelzusammensetzung enthielt (Tensidgehalt 430 ppm), 0,4 ppm Evans Blau (hergestellt von Wako Pure Chemical Industries, Ltd.) als Farbstoff, sowie 10 ppm des Pfropfpolymeren. Dann wurden zwei quadratische Stücke aus Baumwollstoff (Originalstoff) mit einer Kantenlänge von 5 cm hergestellt und in die Waschlösung eingetaucht um den Baumwollstoff zu waschen, indem für 15 Minuten mit einem Magnetrührer gerührt wurde. Als Nächstes wurde die Waschlösung durch das gleiche Wasser, wie oben beschrieben, ersetzt, um den Baumwollstoff zu Spülen wozu wie oben beschrieben für 15 Minuten mit einem Magnetrührer gerührt wurde. Der gespülte Baumwollstoff wurde getrocknet und als Teststoff verwendet. Weiter wurde in der gleichen Weise wie oben beschrieben eine Waschlösung hergestellt, mit dem Unterschied, daß kein Pfropfpolymer zugegeben wurde, und zwei Stücke aus Baumwollstoff mit dieser Waschlösung gewaschen und anschließend in der gleichen Weise wie oben beschrieben gespült und getrocknet, und der so erhaltene Baumwollstoff als Blindstoff verwendet. Dann wurde das Reflexionsvermögen von jeweils zwei Stücken des Teststoffs, des Originalstoffs und des Blindstoffs mit einem kolorimetrischen Farbdifferenzmeter (Modell ND-1001DP, Nippon Denshoku Kogyo Co., Ltd.) vermessen, um jeweils den Mittelwert der beiden Stücke als Y-Wert zu bestimmen und die Inhibierung der Farbstoffmigration aus den erhaltenen Y-Werten mit Hilfe der folgenden Gleichung zu bestimmen:

Inhibierung der Farbstoffmigration (%) =  $(Y\text{-Wert des Teststoffs} - Y\text{-Wert des Blindstoffs}) / (Y\text{-Wert des Originalstoffs} - Y\text{-Wert des Blindstoffs}) \times 100$

#### BEISPIEL 1

Eine Menge von 150 Gewichtsteilen Polyethylenglycol

mit einem zahlengemittelten Molekulargewicht von 10.000 wurde in einen Glasreaktor gegeben, der mit einem Thermometer, einem Rührer, einem Stickstoff-Einleitungsrohr sowie einem Rückflußkühler versehen war, und unter einem Stickstoffstrom zum Schmelzen erhitzt und dann unter Rühren bis auf 149°C erhitzt. Anschließend wurden 50 Gewichtsteile N-Vinylpyrrolidon und 2,5 Gewichtsteile Di-tert.-Butylperoxid (Handelsname "Perbutyl D", hergestellt von der NOF CORPORATION) getrennt voneinander tropfenweise kontinuierlich während einer Stunde zugegeben, wobei die Temperatur in einem Bereich von 149–150°C gehalten wurde. Anschließend wurde für eine weitere Stunde gerührt, wobei das Pfropfpolymer 1 erhalten wurde.

Es wurde der Test auf Dispergierbarkeit von Kesselstein durchgeführt und es wurde eine Absorption von 0,32 gemessen. Zusätzlich betrug der Inhibierungsgrad der Farbstoffmigration 33%.

#### BEISPIEL 2

Eine Menge von 150 Gewichtsteilen Polyethylenglycol mit einem zahlengemittelten Molekulargewicht von 10.000 wurde wie bei Beispiel 1 geschmolzen und dann unter Rühren weiter bis auf 148°C erhitzt. Anschließend wurden 1,9 Gewichtsteile Di-tert.-butylperoxid (Handelsname "Perbutyl D", hergestellt von NOF CORPORATION) und eine Mischung von 34 Gewichtsteilen N-Vinylpyrrolidon und 3 Gewichtsteilen N-Vinylimidazol getrennt voneinander tropfenweise während 45 Minuten kontinuierlich in den Reaktor zugegeben, wobei die Temperatur im Bereich von 148–152°C gehalten wurde. Anschließend wurde noch für weitere 30 Minuten gerührt, wobei das Pfropfpolymer 2 erhalten wurde.

Mit dem Pfropfpolymer 2 wurde der Test auf Dispergierbarkeit von Kesselstein durchgeführt, wobei die Absorption zu 0,47 gemessen wurde. Ferner betrug der Inhibierungsgrad für die Farbmigration 54%.

#### BEISPIEL 3

Eine Menge von 150 Gewichtsteilen Polyethylenglycol mit einem zahlengemittelten Molekulargewicht von 10.000 wurde wie bei Beispiel 1 geschmolzen und dann unter Rühren weiter bis auf 140°C erhitzt. Anschließend wurden 2,5 Gewichtsteile Di-tert.-butylperoxid (Handelsname "Perbutyl D", hergestellt von NOF CORPORATION) und eine Mischung von 30 Gewichtsteilen N-Vinylpyrrolidon und 20 Gewichtsteilen n-Butylacrylat getrennt voneinander tropfenweise während einer Stunde kontinuierlich in den Reaktor zugegeben, wobei die Temperatur im Bereich von 140–141°C gehalten wurde. Anschließend wurde noch für eine weitere Stunde gerührt. Dann wurden 200 Gewichtsteile Wasser in den Reaktor gegeben um eine wäßrige Lösung herzustellen, zu der für die Hydrolyse 11,8 Gewichtsteile eine 48 Gew.-%igen wäßrigen Lösung von Natriumhydroxid gegeben wurde. Anschließend wurde der Rückflußkühler abgenommen und die wäßrige Lösung zur Entfernung des bei der Hydrolyse entstandenen n-Butanol auf 100° erhitzt, wodurch das Pfropfpolymer 3 erhalten wurde.

Aus der Säurezahl des Pfropfpolymer 3 kann geschlossen werden, daß als Ergebnis der Hydrolyse das Pfropfpolymer 3 so aufgebaut war, daß 90% der Struktureinheiten, die sich vom n-Butylacrylat ableiten, als Carbonsäure (bzw. als deren Salz) vorliegen.

Mit dem Pfropfpolymer 3 wurde der Test auf Dispergierbarkeit von Kesselstein durchgeführt, wobei eine Absorption von 0,50 gemessen wurde.

## VERGLEICHBSBEISPIEL 1

Eine Menge von 150 Gewichtsteilen Polyethylenglycol mit einem zahlengemittelten Molekulargewicht von 10.000 wurde wie bei Beispiel 1 geschmolzen und dann unter Rühren weiter bis auf 148°C erhitzt. Anschließend wurden 10 Gewichtsteile N-Vinylpyrrolidon und 0,5 Gewichtsteile Di-tert.-butylperoxid (Handelsname "Perbutyl D", hergestellt von NOF CORPORATION) getrennt voneinander tropfenweise während 30 Minuten kontinuierlich in den Reaktor zugegeben, wobei die Temperatur im Bereich von 148–152°C gehalten wurde. Anschließend wurde noch für weitere 30 Minuten gerührt, wobei das Vergleichspfpfopolymer 1 erhalten wurde.

Mit dem Vergleichspfpfopolymer 1 wurde der Test auf Dispergierbarkeit von Kesselstein durchgeführt, wobei eine Absorption von 0,15 gemessen wurde. Ferner betrug der Inhibierungsgrad für die Farbmigration 10%.

## VERGLEICHBSBEISPIEL 2

Eine Menge von 50 Gewichtsteilen Polyethylenglycol mit einem zahlengemittelten Molekulargewicht von 10.000 wurde wie bei Beispiel 1 geschmolzen und dann unter Rühren weiter bis auf 140°C erhitzt. Anschließend wurden 4 Gewichtsteile Di-tert.-butylperoxid (Handelsname "Perbutyl D", hergestellt von NOF CORPORATION) und eine Mischung von 25 Gewichtsteilen N-Vinylpyrrolidon und 50 Gewichtsteilen n-Butylacrylat getrennt voneinander tropfenweise während 60 Minuten kontinuierlich in den Reaktor zugegeben, wobei die Temperatur im Bereich von 140–142°C gehalten wurde. Anschließend wurde noch für weitere 30 Minuten gerührt und das Vergleichspfpfopolymer 2 erhalten.

Mit dem Vergleichspfpfopolymer 2 wurde der Test auf Dispergierbarkeit von Kesselstein durchgeführt, wobei eine Absorption von 0,14 gemessen wurde. Ferner betrug der Inhibierungsgrad für die Farbmigration 19%.

## VERGLEICHBSBEISPIEL 3

Eine Menge von 150 Gewichtsteilen Polyethylenglycol mit einem zahlengemittelten Molekulargewicht von 10.000 wurde wie bei Beispiel 3 geschmolzen und dann unter Rühren weiter bis auf 140°C erhitzt. Anschließend wurden 2,5 Gewichtsteile Di-tert.-butylperoxid (Handelsname "Perbutyl D", hergestellt von NOF CORPORATION) und eine Mischung von 30 Gewichtsteilen N-Vinylpyrrolidon und 20 Gewichtsteilen n-Butylacrylat getrennt voneinander tropfenweise während 60 Minuten kontinuierlich in den Reaktor zugegeben, wobei die Temperatur im Bereich von 140–141°C gehalten wurde. Anschließend wurde noch für weitere 60 Minuten gerührt und das Vergleichspfpfopolymer 3 ohne Hydrolyse erhalten.

Mit dem Vergleichspfpfopolymer 3 wurde der Test auf Dispergierbarkeit von Kesselstein durchgeführt, wobei eine Absorption von 0,17 gemessen wurde.

## Vergleichspolymere

Als Vergleichspolymer wurde ein Acrylsäure/Maleinsäure-Copolymer (Molverhältnis = 7/3) mit einem zahlengemittelten Molekulargewicht von 60.000 gewählt und der Test auf Dispergierbarkeit von Kesselstein durchgeführt, wobei eine Absorption von 0,19 gemessen wurde. Ferner betrug der Inhibierungsgrad für die Farbmigration 3%.

Als Vergleichspolymer wurde eine Polyacrylsäure mit einem zahlengemittelten Molekulargewicht von 5.000 ge-

wählt, wobei der Inhibierungsgrad für die Farbmigration –3% betrug.

Es können verschiedene Einzelheiten der Erfindung verändert werden, ohne den Kern der Erfindung zu verlassen. Weiter ist die oben gegebene Beschreibung bevorzugter Ausführungsformen der Erfindung nur zum Zweck der Erläuterung vorgesehen und nicht um die Erfindung, wie sie durch die anliegenden Ansprüche und deren Äquivalente definiert ist, zu beschränken.

## Patentansprüche

1. Pfpfopolymer, erhältlich nach einem Verfahren, das einen Schritt der Pfpfopolymerisation einer Pfpfkomponente (B) auf eine Polyetherverbindung (A) in einem Anteil umfaßt, daß die Pfpfkomponente (B) im Bereich von 0,1–1,2 Gewichtsteile pro 1 Gewichtsteil der Polyetherverbindung (A) vorliegt, wobei die Polyetherverbindung (A) mit einem Verfahren erhalten wurde, das einen Schritt umfaßt, in dem eine Alkylenoxiddkomponente mit einem Ethylenoxidgehalt von mindestens 50 mol-% polymerisiert wird, und die ein zahlengemitteltes Molekulargewicht von mindestens 200 aufweist, und wobei weiter die Pfpfkomponente (B) als wesentlichen Bestandteil N-Vinylpyrrolidon (b1) umfaßt sowie gegebenenfalls ein monoethylenisch ungesättigtes Monomer (b2), wobei das Monomer (b2) ein carboxylgruppenhaltiges monoethylenisch ungesättigtes Monomer (b2-1) und/oder ein kationisches monoethylenisch ungesättigtes Monomer (b2-2) umfaßt, wobei das Monomer (b2-1) ein Monomer sein kann, dessen Struktur durch Hydrolyse in eine Carbonsäure (oder ihr Salz) überführt werden kann, wobei in dem Fall, daß das Monomer (b2-1) ein Monomer umfaßt, dessen Struktur durch Hydrolyse in eine Carbonsäure (oder ihr Salz) überführbar ist, mindestens 50 mol-% aller vom Monomer (b2-1) abgeleiteten Struktureinheiten eine Carboxylgruppe aufweisen, einschließlich solcher Carboxylgruppen, die durch Hydrolyse des Monomeren mit der oben beschriebenen Struktur erhältlich sind, wobei wenn durch die Hydrolyse ein Carbonsäuresalz gebildet wird, dieses ebenfalls als Carboxylgruppe gezählt wird.
2. Pfpfopolymer nach Anspruch 1, wobei das Gewichtsverhältnis von N-Vinylpyrrolidon (b1) und dem monoethylenisch ungesättigten Monomer (b2) so gewählt ist, daß das monoethylenisch ungesättigte Monomer (b2) in einem Bereich von 0–5 Gewichtsteilen pro 1 Gewichtsteil N-Vinylpyrrolidon (b1) vorliegt.
3. Pfpfopolymer nach Anspruch 1 oder 2, wobei das monoethylenisch ungesättigte Monomer (b2) zumindest ein Mitglied aus der Gruppe umfaßt, die gebildet wird von Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, den Estern dieser Säuren, Maleinsäureanhydrid, N-Vinylimidazol sowie Vinylpyridin.
4. Verfahren zur Herstellung eines Pfpfopolymeren, umfassend die Schritte: Polymerisation einer Alkylenoxiddkomponente mit einem Ethylenoxidanteil von mindestens 50 mol-%, wobei eine Polyetherverbindung (A) mit einem zahlengemittelten Molekulargewicht von mindestens 200 erhalten wird; Pfpfopolymerisieren einer Pfpfkomponente (B) auf die Polyetherverbindung (A) in einem Verhältnis, daß die Pfpfkomponente (B) in einem Bereich von 0,1–1,2 Gewichtsteilen pro 1 Gewichtsteil der Polyetherverbindung (A) vorliegt, wobei die Pfpfkomponente (B) als wesentlichen Bestandteil N-Vinylpyrrolidon (b1) umfaßt und gegebenenfalls weiter ein monoethylenisch

ungesättigtes Monomer (b2) umfassen kann, wobei das Monomer (b2) ein carboxylgruppenhaltiges monoethylenisch ungesättigtes Monomer (b2-1) und/oder ein kationisches monoethylenisch ungesättigtes Monomer (b2-2) umfassen kann, unter der Bedingung, daß das Monomer (b2-1) ein Monomer mit einer Struktur sein kann, die durch Hydrolyse in eine Carbonsäure (oder ihr Salz) überführt werden kann, wobei das Herstellverfahren weiter einen Schritt umfaßt, in dem das Pfropfpolymer hydrolisiert wird, wenn das Monomer (b2-1) ein Monomer mit einer Struktur umfaßt, die durch Hydrolyse in eine Carbonsäure (oder ihr Salz) überführt werden kann, wobei der Hydrolyseschritt in der Weise ausgeführt wird, daß zumindest 50 mol-% aller von dem Monomeren (b2-1) abgeleiteten Strukturereinheiten eine Carboxylgruppe aufweisen, einschließlich der Carboxylgruppen, die aus dem Monomer mit der oben angegebenen Struktur durch Hydrolyse erhalten werden, wobei wenn bei der Hydrolyse ein Carbonsäuresalz gebildet wird, dieses ebenfalls als Carboxylgruppe gezählt wird.

5. Herstellverfahren nach Anspruch 4, wobei das Gewichtsverhältnis von N-Vinylpyrrolidon (b1) und dem monoethylenisch ungesättigten Monomeren (b2) so gewählt wird, daß das monoethylenisch ungesättigte Monomer (b2) in einem Bereich von 0-5 Gewichtsteilen pro 1 Gewichtsteil des N-Vinylpyrrolidon (b1) vorliegt.

6. Kesselsteingegenmittel, umfassend als wesentlichen Bestandteil das Pfropfpolymer nach einem der Ansprüche 1 bis 3.

7. Waschmitteladditiv, umfassend als wesentlichen Bestandteil das Pfropfpolymer nach einem der Ansprüche 1 bis 3.

- Leerseite -